Beiträge zur Klärung des atomaren Aufbaus von Flüssigkeiten
Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mittels Weit- und Kleinwinkelstreuung

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Physik

der

Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Physiker Horst Peemöller

aus Berlin

1970

Beiträge zur Klärung des atomaren Aufbaus von Flüssigkeiten - Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse mittels Weit- und Kleinwinkelstreuung

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Physik

der

Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Physiker Horst Peemöller

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 12. 1970
Tag der Promotion :

1. Berichter: Prof. Dr. R. Hosemann
2. Berichter: Prof. Dr. W. Stein

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

I N H A L T

1. Einleitung 1
2. Stand der Strukturforschung an einatomigen Flüssigkeiten 2
3. Das parakristalline Strukturmodell 8
4. Theoretische Grundlagen zum Streuexperiment 12
5. Experimentelle Grundlagen 14
   5.1. Prinzip 14
   5.2. Apparatur 15
   5.3. Korrekturen der Meßkurve 17
      5.3.1. Nulleffekt, Leerstreuung, Geometrie-Faktor 17
      5.3.2. Polarisation, Absorption 18
      5.3.3. Eliminierung der Comptonstreuung 19
   5.4. Normierung 24
   5.5. Berechnung der radialen Atomverteilung 26
6. Fehlerbetrachtung 27
   6.1. Experimentell bedingte Fehler 27
   6.2. Fehler in der Auswertung 30
      6.2.1. Comptonstreuung 30
      6.2.2. Normierung 30
      6.2.3. Abbrucheffekt 31
7. Messungen 34
   7.1. Kontrollen 34
      7.1.1. Konstanz der Primärintensität 34
      7.1.2. Monochromatisierung 35
      7.1.3. Geometrie und Justierung 36
   7.2. Hg-Messung 37
   7.3. Ga-Messung 41
   7.4. Temperaturabhängigkeit der AVK 44

8. Analyse der Streuintensitätskurven 46
8.1. Grundlagen und Methoden von Richter 46
8.2. Bestimmung von Abständen nächster Nachbarn aus der Streukurve 48
8.3. Diskussion der Ergebnisse 74
9. Analyse der radialen Atomverteilung und Berechnung nach dem parakristallinen Strukturmodell 80
10. Kleinwinkelstreuung an Flüssigkeiten 88
10.1. Theoretische Grundlagen 88
10.2. Einatomige Flüssigkeiten 90
10.3. Molekulare Flüssigkeiten 93
11. Zusammenfassung 98
12. Anhang 101
12.1. Tabellen 102
12.2. Flußdiagramm der Anpassung 120
12.3. Literatur 121

1. Einleitung

Ein allgemein anerkanntes Strukturmodell für einatomige Flüssigkeiten existiert trotz großer Bemühungen noch immer nicht. Die Ursache ist in erheblichen experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten zu suchen, die bei der Lösung dieser Aufgabe zu überwinden sind.

Von der experimentellen Seite gaben bisher mannigfaltige Streuexperimente mittels Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen die tiefsten Einblicke in die Struktur einatomiger Schmelzen. Die so gewonnenen Streuintensitätskurven sind jedoch noch mit großen Fehlern behaftet.

Die Theorien müssen am Experiment geprüft werden, und so kommt es teilweise dazu, daß einander zumindest zum Teil widersprechende Theorien experimentelle Ergebnisse für sich in Anspruch nehmen können.

Die Ziele dieser Arbeit waren

1. die Verbesserung einer vorhandenen Röntgenbeugungsapparatur für Weit- und Kleinwinkelstreuung an Flüssigkeiten [66]
2. eine eingehende Diskussion und wenn möglich Ausschaltung von Fehlerquellen bei der Aufnahme von Streuintensitätskurven
3. die weitgehende Eliminierung der bei den umfangreichen Rechnungen auftretenden Fehler
4. Aufnahme der Streuintensitätskurve von flüssigem Hg und Ga und Transformation zur radialen Atomverteilungskurve unter Eliminierung des Abbrucheffektes
5. Gewinnung von detaillierten Einblicken in die Struktur der Flüssigkeiten durch Analyse der Streuintensitätskurve selbst unter Umgehung der Fouriertransformation zur radialen AVK
6. Erweiterung des parakristallinen Strukturmodells von Hosemann und Lemm [45] [47]
7. Röntgenkleinwinkelmessung an Flüssigkeiten.

2. Stand der Strukturforschung an einatomigen Flüssigkeiten

Die uns umgebende Natur kennt - sieht man vom Plasma ab - für die Materie drei Aggregatzustände, die sich makroskopisch deutlich unterscheiden. Die Ursache dafür liegt in der Anordnung der Atome, die temperaturabhängig ist. Wir kennen zwei ausgezeichnete Punkte, den Schmelz- und den Siedepunkt, zwischen denen sich die Stoffe im flüssigen Zustand befinden.

Während nun die Struktur von Festkörpern und Gasen weitgehend erforscht ist (Theorie des idealen Kristalles und Theorie des idealen Gases mit Korrekturen für reale Fälle), tauchen bei der Flüssigkeit Schwierigkeiten auf.

Im Festkörper sind die Atome in Raumgittern angeordnet, so daß man mit der sogenannten Elementarzelle (kleinstes Volumen mit allen vorhandenen Symmetrien) durch Aneinanderreihung in die Raumrichtungen den ganzen Kristall erhält. Die Lageschwankungen der Atome relativ zueinander sind überall gleich. Die "Kohärenz der Orte" ist nur durch die äußeren Maße des Kristalls begrenzt. (Der ideale Kristall, bei dem jeder Gitterplatz besetzt ist, existiert nur am absoluten Nullpunkt.) Wir sprechen von Fernordnung. Beim Gas ist jedes Atom im Raum "frei" beweglich.

Wird dem Kristall thermische Energie zugeführt, geht bei einer bestimmten Temperatur, dem Schmelzpunkt, oder in seiner unmittelbaren Nähe, die Fernordnung verloren. Diese verlorengegangene Fernordnung ist der eigentliche Unterschied zwischen Flüssigkeit und Kristall. In gewissen Bereichen um ein willkürlich herausgegriffenes Bezugsatom nehmen jedoch auch die Atome in der Flüssigkeit bevorzugte Lagen ein.

Das wesentliche Merkmal der heutigen Strukturforschung an einatomigen Flüssigkeiten ist die Ermittlung der räumlichen Anordnung der Atome in diesen Kohärenzbereichen (Clustern) sowie die Festlegung ihrer mittleren Größe und Lebensdauer.

In der näheren Umgebung eines Atoms findet man in einem bestimmten Abstand eine bestimmte Anzahl von Nachbarn. Die Anzahl und der Abstand der nächsten Nachbarn stimmen oft in 1. Näherung mit dem Abstand und der Koordinationszahl im Festkörper überein.

Diese Tatsache ist der Ausgangspunkt der quasikristallinen Theorien, die die Flüssigkeit als verwackelten und gestörten Kristall interpretieren. Die nur kleine Änderung der meisten physikalischen Eigenschaften (Dichte, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Kompressibilität, ~~spezifische Wärme~~, elektrischer Widerstand und magnetische Suszeptibilität) am Schmelzpunkt (maximal 10 %) und die Meßwerte der spezifischen Wärme sowie der molekularen Zerreißfestigkeit lassen auf eine Verwandtschaft zwischen Kristall und Flüssigkeit schließen. Nur die Viskosität unterliegt einer starken Änderung.

Da man in einer Reihe von Arbeiten [24][69][75][83] gute Zusammenstellungen heute verwendeter Modellvorstellungen des flüssigen Zustandes findet, wollen wir nur die wichtigsten kurz diskutieren.

Die Zellentheorie von I.E. Lennard-Jones und A.F. Devonshire [59][60] verwendet das sog. "Freie Volumen" von H. Eyring [26] und nimmt an, daß sich das Teilchen frei im Potentialfeld der ihn umgebenden Atome bewegt. Diese Theorie und die Löchertheorie [3] benutzen die Thermodynamik, um zu einer Klärung der Struktur der Flüssigkeiten zu kommen.
Ein ideales Gitter geht mit steigender Temperatur allmählich in einen Zustand geringerer Ordnung über, da Atome vereinzelt Zwischengitterplätze einnehmen und so Leerstellen bilden. Das Volumen des Festkörpers wird größer und der Ordnungsgrad sinkt. Wächst nun die Zahl der Fehlstellen (besonders am Schmelzpunkt), geht der Zusammenhang des Gitters und damit die für den festen Zustand charakteristische Fernordnung verloren.

Es tauchten jedoch Schwierigkeiten beim Vergleich mit dem Experiment auf, die die Weiterentwicklung der Theorien nur durch Einführung einer Vielzahl von Parametern notdürftig beheben konnten.

Eine Theorie des Schmelzens aufgrund eines Versetzungsmodells der Flüssigkeit wurde von M. Siol aufgestellt [82]. Hiernach sollen sich am Schmelzpunkt Versetzungsringe aus Atompaaren bilden und in der Flüssigkeit immer wieder neu entstehen und vergehen. Gitterversetzungen werden als die entscheidenden Strukturelemente des schmelzflüssigen Zustandes angesehen. Am Schmelzpunkt erreicht die mittlere Amplitude der thermischen Scherwellen die Größenordnung der theoretischen Scherfestigkeit des Gitters. Es entstehen vereinzelt Versetzungsringe, die dann wechselwirken und die Fernordnung zerstören. Im Gegensatz dazu stehen die oben angeführten Löchertheorien, die Gitterlücken und Zwischengitteratome als die dominierenden Fehlordnungselemente betrachten.

Die berechneten Werte für die Schmelztemperatur, die Schmelzentropie und den Volumensprung am Schmelzpunkt stimmen bei den dichtest gepackten Elementen gut mit den gemessenen Werten überein; bei den krz-Kristallen nur dann, wenn am Schmelzpunkt eine latente Umwandlung in eine dichte Packung stattfindet. Die Viskosität ist dann durch die Wanderung von Versetzungen bedingt.

R. Kaplow und B.L. Averbach [50][27] gehen bei der Anpassung an die "experimentell" gewonnene AVK von einer theoretisch berechneten Kurve aus, bei der sie den Kristallgittertyp des jeweiligen Festkörpers zugrundelegen. Er wird durch Wärmeschwingungen entsprechend der Debyetemperatur der Schmelze und durch Diffusion stark gestört. Die Dämpfung der AVK mit wachsendem Abstand vom Bezugsatom (verlorene Fernordnung des Kristalls) wird durch eine willkürlich eingeführte Korrelationslänge (correlation distance) erreicht. Die Autoren erhielten bei Messungen kurz unter- und oberhalb sowie in weiteren Bereichen über T_s Ergebnisse, die mit dem Experiment in gewisser Übereinstimmung stehen.

In [18] finden wir eine Arbeit, in der nach dem quasikristallinen Modell von Kaplow et al. die Struktur von flüssigem Zn bei 450° C berechnet und mit dem Experiment verglichen wird.

In einer weiteren Veröffentlichung wird nach der Analyse von Neutronenbeugungsexperimenten an flüssigem Zn auf die gute Übereinstimmung der Struktur der festen und der flüssigen Phase bei kurzen Abständen vom Referenzatom hingewiesen [14].

Bernal postuliert für die Flüssigkeit eine grundsätzlich andere Struktur als die des kristallinen Festkörpers [5][6]. Er stellt für sein Modell, das auf thermodynamischen Grundvorstellungen beruht, Kugelmodellversuche an. Seine "random closed packing" soll die Atomanordnung in einatomigen Flüssigkeiten wiedergeben. Auch dieses Modell wurde vielfach erweitert und verbessert [80][28].

Richter und Mitarbeiter [70] vermuten ein Nebeneinander verschiedener Ordnungszustände in Metallschmelzen mit dichtester Packung der Atome, verursacht durch unterschiedliche Bindungen. Ein thermisch gestörtes Gitter, die Zickzackkette und die Atomkette sowie die statistische Verteilung bilden sich oberhalb des Schmelzpunktes mit element- und temperaturabhängigem Anteil in der Flüssigkeit. Die Autoren studieren die Atomanordnung mittels Analyse der Atomverteilungskurven wie auch der Streuintensitätskurven selbst nach mehreren Verfahren.
So findet sich nach [71] in geschmolzenem Na und Cs sowie in geschmolzenem Au, Ag, Pb und Tl die dichteste Kugelpackung mit metallischer Bindung zum Teil in der kubischen, zum Teil in der hexagonalen Form als Zickzackkette und in Na, Cs, Au, Ag und Pb außerdem die Flächengitterstruktur mit einfach kubischer Gitterzelle und homöopolarer Bindung.

Die Anordnung der Atome nach der Kugelmodell- bzw. der Flächengitterstruktur, deren Abmessungen ≤ 20 Å sind, und die sich in einem ständigen Wechsel bilden und

vergehen sowie in ungeordnete Bereiche übergehen, stellen Subkeime dar [72] . Sie haben je nach vorhandener Zahl dominierenden Einfluß auf die Kristallbildung.

In neuerer Zeit wird besonders durch die inelastische Streuung von kalten Neutronen nach der Theorie von van Hove [48][49] versucht, einen tieferen Einblick in die Struktur der Flüssigkeiten zu gewinnen. Hierbei sind in erster Linie die Arbeiten von Larsson und Dahlborg, Singwi sowie Dorner, Plesser und Stiller zu erwähnen. [23][12][17][81] [21] [22]
Die Streuexperimente deuten auf gewisse Bereiche in den Schmelzen mit festkörperähnlicher Struktur [17] von ca. 20 Å Durchmesser hin. Auch in diese Richtung zeigen Ergebnisse theoretischer Berechnung der Pseudopotentiale von Heine und Weaire und Animalu und Heine [35] [2].

Die interatomaren Kräfte in einem flüssigen Metall können durch ein Paarpotential Φ beschrieben werden. Es existieren drei bekannte Theorien zur Berechnung

a) Born - Greensche Methode
b) Perеus - Yevick - Methode und
c) Hyper - netted - chain - Methode.

Hierbei werden mittels statistischer Mechanik Integralgleichungen aufgestellt, aus denen man mit Näherungsmethoden die radiale Atomverteilung gewinnen kann. Es treten bei der Berechnung jedoch mathematische Schwierigkeiten auf, die zum großen Teil noch nicht überwunden sind [65] .

Indem man die Speicherkapazität moderner Datenverarbeitungsanlagen ausnutzt, ist man heute in der Lage, die Bewegung und gegenseitige Lage harter Kugeln im Raum zu berechnen (z.B. Monte Carlo Methode) [94] [1] .
Diese so ermittelten Kurven können dann mit den aus Integralgleichungen gewonnenen verglichen werden.

C.N.J. Wagner u.a. [85][33] benutzen das hard-sphere-model zur Deutung ihrer experimentell gewonnenen radialen Atomverteilungskurven. Bei einer vorgewählten Packungsdichte von 45 % erhalten sie gute Ergebnisse. In diesen Arbeiten werden außerdem aus dem Strukturfaktor und der Fouriertransformierten des nach Heine und Animalu berechneten Pseudopotentials [2] nach der Zimanschen Elektronentransporttheorie [96][97] der elektrische Widerstand und die Thermokraft berechnet und mit dem Experiment verglichen [32].

Des weiteren werden zur Klärung von Flüssigkeitsstrukturen insbesondere Messungen der elektrischen Eigenschaften, der Suszeptibilität, der Kernresonanz, der schnell erstarrten Flüssigkeit, des Ultraschalls und des Mössbauer-Effektes verwendet. Literaturangaben zu diesen Untersuchungen finden sich bei Steeb [83] und Ruppersberg [75].

3. Das parakristalline Strukturmodell

Grundlegende Erkenntnisse zum Verständnis der Atomanordnung in einatomigen Flüssigkeiten liefert das parakristalline Strukturmodell. Es basiert auf der Theorie des Parakristalls von R. Hosemann [43][41] und ist in der Lage, unter einfachen Annahmen die radiale Atomverteilung in Metallschmelzen und flüssigen Edelgasen in guter Näherung zu ermitteln [45][47].
Sie ist mit den Gittertheorien verwandt, benutzt jedoch andere Grundvorstellungen und mathematische Methoden. Dieses Modell ist in [58] ausführlich beschrieben, und wir wollen auch hier nur das Wichtigste wiedergeben.

Am Schmelzpunkt tritt zu den schon im Realkristall vorhandenen Gitterstörungen durch die Wärmebewegung der Atome aufgrund der Debye-Temperatur (Gitterstörungen 1. Art) eine weitere 2. Art von Gitterstörungen hinzu. Sie ist zu geringem Teil auch schon unter der Schmelztemperatur vorhanden. Wir nennen sie parakristalline oder flüssigkeitsstatistische Störungen. Sie führen zur Aufhebung der Fernordnung des Kristalls. Übrig bleibt eine sog. Nahordnung, bei der jedes Atom nichts mehr von seinem Platz im idealen Gitter weiß, sondern nur noch statistisch in bezug auf seine jeweiligen Nachbarn schwankt.

Beim parakristallinen Strukturmodell wird diese Statistik nächster Nachbarn H_1 aus dem Experiment gewonnen. Die Statistiken H_n n-ter Nachbarn werden aus der Statistik H_1 durch (n-1)-malige Faltung mit sich selbst errechnet:

$$(1) \qquad H_j = \overbrace{H_1 \, H_1 \, \cdots \, H_1}^{(n-1)\text{mal}} H_1$$

Hierbei ist die auftretende Faltung wie folgt definiert:

$$(2) \qquad \overbrace{H_1(r) \quad H_1}(r) = \int H_1(y)\, H_1(r-y)\, dy$$

und $$\int H_1(r)\, dr = 1 \, .$$

Die Lage und Zahl der n-ten Nachbarn gewinnt man durch Gittervorstellungen. Hierbei wird eine Gitterstruktur (z.B. kfz) zugrundegelegt, und die Koordinationssphären eines beliebig gewählten Bezugsatoms berechnet. Die Lage der Abstandsstatistik des n-ten Atoms erhält man aus dieser Betrachtung, die Breite der Koordinationsstatistik mittels (n-1)maliger Faltung von H_1 und das Gewicht aus der jeweiligen Koordinationszahl der entsprechenden Schale des gewählten Gittertyps. Wir ermitteln dann die Summe dieser partiellen Abstandsstatistiken:

$$(3) \qquad \sum_{j=1}^{n} K_j \; H_j \, (r - s_j) = V_p \, (r) \quad ,$$

wobei K_j die Koordinationszahl und s_j den Schwerpunkt der j-ten Abstandsstatistik bedeuten.

Wir müssen nun neben den Gitterstörungen 2. Art auch die durch die Debye-Temperatur verursachten Störungen 1. Art mitberücksichtigen. Aufgrund rein thermischer Schwingungen beträgt die Integralintensität der Reflexe im reziproken Raum [41]

$$(4) \qquad f_{th}^{\,2} = f_o^{\,2} \, D^{\,2}$$

f_o - Atomformamplitude

D - Debyefaktor

d.h. unsere Abstandsstatistik mit Gitterstörungen 2. Art $V_p(r)$ ist noch nach dem Faltungstheorem der Fouriertransformation mit einer Funktion zu falten, die diese thermischen Schwingungen berücksichtigt.

Die Atomverteilung $V_{p,th}(r)$ ist im physikalischen Raum gegeben zu:

$$(5) \qquad V_{p,th}\,(r) = \mathcal{F}^{-1}\left[f_{th}^{\,2}\right] = \mathcal{F}^{-1}\left[f_o^{\,2} \cdot D^2\right]$$

Mit Faltungstheorem folgt:

$$(6) \qquad V_{p,th}(r) = \mathcal{F}^{-1}[f_o^2] \frown \mathcal{F}^{-1}[D^2]$$

$$(7) \qquad V_{p,th}(r) = V_p(r) \frown G \qquad \text{mit } G = H_{th} \frown H_{th}$$

$$\text{und } \mathcal{F}^{-1}[D] = H_{th}$$

Wir müssen also unsere gewonnene Atomverteilung $V_p(r)$ noch mit einer Funktion $G = H_{th} \frown H_{th}$ falten. Die integrale Breite von H_{th}, die die Gitterstörungen 1. Art berücksichtigt, gewinnt man aus der Debye-Temperatur. Die Statistik wird gaußförmig angesetzt.

Wie Lemm [58] [47] gezeigt hat, muß man, um zu einer Anpassung an die experimentelle AVK zu gelangen, die Statistik für die Abstände nächster Nachbarn asymmetrisch wählen. Man kann sie in zwei Partialstatistiken zerlegen. Das Gewicht der bei ca. 0,8 Å größeren r-Werten liegenden Statistik beträgt ungefähr 20 % der gesamten 1. Statistik.

Man kann nun beiden Statistiken zwei verschiedene Abstandssorten zuordnen.

Es entstehen für eine Momentaufnahme der Struktur parakristalline Bereiche, die durch "Korngrenzen" geteilt sind. Die Parakriställchen haben keine feste Form und Lebensdauer; es herrscht eine starke Fluktuation, die Bereiche ändern ständig ihre Gestalt, vergehen und bilden sich wieder neu. Der Partialstatistik mit den kürzeren Abständen der 1. Gesamtstatistik ordnen wir die intrapartikulären Abstände, der mit den im Mittel 0,8 Å längeren Abständen die interpartikulären Abstände, den Abständen zwischen benachbarten Atomen verschiedener Parakriställchen, zu. Die Abstände und die Abstandsschwankungen nächster Nachbarn eines Atoms innerhalb eines Para-

kristalls ähneln denen des kristallinen Festkörpers. Mit Näherungsbetrachtungen [58] kann der mittlere Durchmesser der parakristallinen Bereiche in der einatomigen Flüssigkeit abgeschätzt werden.

Hosemann und Lemm konnten die Schmelzen von in festem Zustand in dichtester Packung kristallisierenden Metallen (Au, Ag, Pb, Mg, Al), Alkalimetallen (Na, K) und Edelgasen (Ar, Ne) in der Nähe des Schmelzpunktes als parakristallin und thermisch gestörte hexagonal dichteste Packung analysieren [45] .

Ein nicht zu vernachlässigender Anteil von Stapelfehlern (teilweise Ausbildung der ABC-Schichtenfolge des kfz-Gitters muß dabei zugelassen werden. Die parakristallinen Bereiche der Flüssigkeit besitzen im räumlichen und zeitlichen Mittel einen Durchmesser von ca. 30 Å. Sie entstehen diskontinuierlich am Schmelzpunkt und verbrauchen für ihre Bildung (Entstehung von Korngrenzen) den größten Teil der Schmelzwärme. Der mittlere Durchmesser nimmt mit steigender Temperatur ab. Das Modell ist also in der Lage, detaillierte Aussagen über die Struktur des flüssigen Zustandes zu machen, Angaben über die Lebensdauer der parakristallinen Bereiche sowie ihre räumliche Lage beinhaltet es nicht.

4. Theoretische Grundlagen zum Streuexperiment

Die mathematischen Grundlagen zur Analyse der Röntgenintensitätskurven von Flüssigkeiten wurden 1927 von Zernike und Prins [95] , 1931 von Debye und Menke [19] und 1934 von Warren und Gingrich [88] gelegt.

Danach ist die gestreute Intensität gegeben zu:

$$(8)\quad I(s) = I_e N f^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(sr)}{sr}\, dr\right]$$

mit

$I(s)$: gemessene, korrigierte und normierte Streuintensität

$s = 2\pi b = \frac{4\pi \sin\vartheta}{\lambda}$: 2π-facher Betrag des Ortsvektors b im Fourierraum
ϑ : halber Streuwinkel
λ : Wellenlänge der benutzten Strahlung

I_e : klassische Streuintensität eines freien Elektrons (wird als Einheit gewählt)

N : Zahl der durchstrahlten Atome pro Volumeneinheit

f^2 : Atomformfaktor

$\rho(r)$: Atomdichte (Zahl der Atome/ $Å^3$) im Abstand r vom Bezugsatom
(Faltungsquadrat der Dichteverteilung der Atomzentren; Statistik der Abstände jedes Atoms zu allen anderen)

ρ_0 : mittlere Packungsdichte der Atome

Es ist

$$(9)\quad \rho_0 = \frac{\delta \cdot L \cdot 10^{-24}}{A}$$

δ : Dichte
L : Loschmidt-Zahl
A : Atomgewicht

Die an einatomigen Flüssigkeiten gestreute Intensität ist somit durch ein Fourier-Integral über die kugelsymmetrische Funktion der Atomverteilung $\varrho(r)$ gegeben.
Mittels des Fourier-Integral-Theorems erhalten wir die radiale Atomverteilungskurve (AVK) zu:

$$(10) \quad 4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_o + \frac{2r}{\pi} \int_o^\infty s \cdot i(s) \cdot \sin(rs)\, ds$$

$$(10a) \quad \text{mit} \quad i(s) = \frac{I(s) - N f^2}{N f^2}$$

$N f^2$: Streuung von N Atomen ohne Interferenz

$4\pi r^2 \varrho\, dr$ gibt die Zahl der Atome in einer Kugelschale der Dicke dr um das Bezugsatom an, und aus der Fläche unter dem ersten Maximum der AVK erhalten wir

$$(11) \quad K_1 = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \varrho\, dr \quad , \text{ die Koordinationszahl.}$$

Um das Integral (10) zu lösen, benötigt man die gemessene Streuintensität i(s) und den Atomformfaktor f^2. Beide sind leider im allgemeinen mit ziemlichen Fehlern behaftet (s. 6.).

5. Experimentelle Grundlagen

5.1. Prinzip

Unsere verwendete Beugungsapparatur, die in [66] eingehend beschrieben ist, arbeitet nach dem Fokussierungsprinzip von Bragg-Brentano (Abb. 1). Der Quarzmonochromator befindet sich im Strahlengang hinter dem Präparat (Prinzip Krebs [54]), um unerwünschte Fluoreszenzstrahlung des Präparats zu eliminieren. Der Monochromator bildet so die Fokussierungsblende, das Bild des Röhrenfokus, auf die Zählrohrblende ab. Um Fehler durch Streustrahlung zu vermeiden, ist der Strahlengang weitgehend abgeschirmt.

Der Röhrenfokus wird auf dem Fokussierungskreis gegensinnig zur Fokussierungsblende bewegt, dabei bleibt die Geometrie Fokussierungsblende - Monochromator - Zählrohrblende unabhängig von der Drehung erhalten.

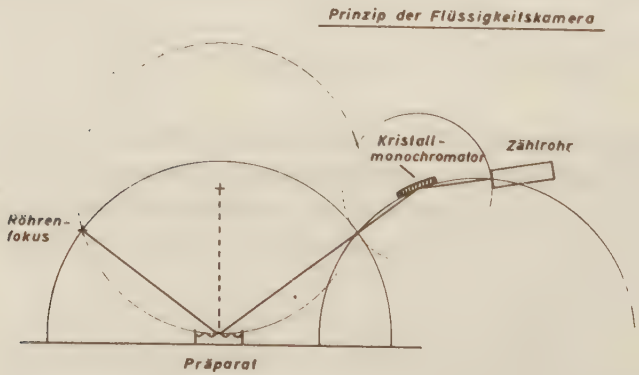


Abb. 1

So wird der Streuwinkel für die gezählten Röntgenquanten geändert, und die gesamte Streuintensitätskurve im Bereich $s \approx 0$ bis 15 $Å^{-1}$ aufgenommen. Wahlweise kann daher Zeitvorwahl oder für gleiche statistische Genauigkeit Impulsvorwahl benutzt werden.
Einfalls- und Reflexionswinkel waren bei uns gleich, dadurch konnte die Korrektur auf Absorption (s. 5.3.2.) entfallen.

5.2. Apparatur

Um Streuintensitätskurven von Flüssigkeiten nach dem eben angegebenen Prinzip aufnehmen zu können, verwenden wir eine Apparatur, bestehend aus einer Röntgenröhre in strom- und spannungsstabilisierter Schaltung, einer Hochtemperaturkammer zur Erzeugung der Schmelze, einem Kristallmonochromator und einem Zähler mit nachgeschalteter Verstärker- und Anzeigeelektronik (Abb. 2).

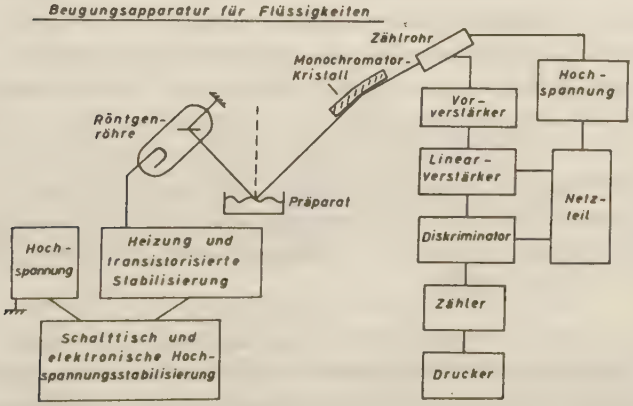


Abb. 2

Für die Genauigkeit der Untersuchungen und ihre Reproduzierbarkeit ist bei den beträchtlichen Gewichten von Röntgenröhre, Zähler mit Verstärker sowie der Hochtemperaturkammer eine solide Mechanik der Apparatur erforderlich. Weiterhin ist für gute Justierungsmöglichkeiten aller Bauteile, sofern sie sich im Strahlengang befinden, zu sorgen.

Wir verwendeten eine Röntgenröhre mit Mo-Anode (Müller MC 50) und zur Versorgung einen Röntgengenerator, bei dem Strom und Spannung auf 0,1 % stabilisiert sind (Müller Mikro 1011).

Die Heizstreukammer wurde nach Angaben von Prof. H. Krebs, Universität Stuttgart, angefertigt [93] [38]. Sie ermöglicht die Erhitzung des Präparats auf ca. 1200°C, die Messung dieser Temperatur mittels Thermoelement (Cromel-Alumel), das Spülen mit Schutzgas (z.B. Wasserstoff zur Reduktion der Schmelzoberfläche), eine möglichst verschwindende Leerstreuung, eine geringe Absorption der gestreuten Strahlung sowie eine gute Justierung.

Der Ofen selbst wird in mehreren getrennten Kühlkreisläufen mit Wasser gekühlt, die im Strahlengang befindliche Hostaphan-Folie von ca. 20 μ Stärke mittels Preßluft. Wir verwendeten zum Spülen Wasserstoff, der mit einem Palladiumventil gereinigt wurde.
Der Ofen konnte in alle drei Raumrichtungen bewegt werden, hierbei wurde besonders auf eine genaue Justierung der Höhe der Schmelzoberfläche Wert gelegt (ca. $\pm$ 0,001 mm).

Die Heizung erfolgte elektrisch (Wo-Spiralen, eingebettet in Degussitröhrchen im Heizblock aus V2A-Stahl) mit transistorisierter Regelung über die Thermospannung eines Thermoelements. Die Langzeitkonstanz beträgt dann $\pm$ 0,5°C bei 500°C.

Die am Präparat gestreute Strahlung wurde an einem Quarzmonochromator (gebogener Kristall nach Johann) monochromatisiert. Die Harmonischen der K_α-Strahlung

aus dem Bremsspektrum läßt der Monochromator in höherer Ordnung durch. Wir siebten sie ($\lambda/2$) durch den Diskriminator der Zählelektronik aus.

Unser Detektor war ein NaJ (Tl)-Szintillationszähler. Die Elektronik (Philips Pw 1360) enthielt einen Vor- und Linearverstärker, einen Netz- und Hochspannungsteil, einen Diskriminator, ein Zählwerk und einen Drucker.

5.3. Korrekturen der Meßkurve

Zur Ermittlung der radialen Atomverteilung müssen wir die Streuintensitätsfunktion Fourier-transformieren. Die gemessene Intensität ist jedoch durch apparative Bedingungen noch fehlerhaft. Wir müssen verschiedene Korrekturen anbringen:

5.3.1. Nulleffekt, Leerstreuung, Geometrie-Faktor

Nicht nur die gewünschte Streustrahlung des Präparats, sondern auch die Strahlung ähnlicher Energie, wie sie z.B. in der sekundären Höhenstrahlung vorhanden ist, wird vom Detektor registriert und gelangt zur Anzeige in der Elektronik. Wir müssen daher diese Strahlung gesondert messen (Nulleffekt) und von den Meßwerten subtrahieren.

Außerdem verfälscht die Apparatur die Messung durch eigene Streuung und durch Luftstreuung von Röntgenquanten in das Zählrohr. Auch diese Leerstreuung muß von den Meßwerten abgezogen werden:

$$(12) \qquad I'(\vartheta) = I_{mess}(\vartheta) - (L(\vartheta) + N)$$

$I'(\vartheta)$: auf Nulleffekt und Leerstreuung korrigierte Intensität

$I_{mess}(\vartheta)$: vom Zählrohr während der Messung registrierte Intensität

$L(\vartheta)$: winkelabhängige Leerstreuung

N : winkelabhängiger Nulleffekt

Wir können durch die Messung der Röntgenfluoreszenzstrahlung die Geometrie unserer Anordnung überprüfen. Ein Material sendet sein gesamtes charakteristisches Röntgenspektrum aus, wenn es von genügend energiereichen Photonen getroffen wird. Die Wellenlänge dieser Photonen muß dazu kleiner sein als die K_α-Wellenlänge des Materials. Die so durch Anhebung auf ein Niveau und anschließenden Übergang in einen Zustand geringerer Energie erzeugte Röntgenfluoreszenzstrahlung ist unpolarisiert und breitet sich in alle Raumrichtungen mit gleicher Intensität aus [9] . Diese Intensität über den möglichen Meßbereich ($8^\circ \leq 2\vartheta \leq 140^\circ$) muß also bei gut justierter Apparatur einen konstanten Wert besitzen.

Da sich unser Monochromator (Mo-K_α) erst vor dem Zählrohr befindet (zwecks Eliminierung der Fluoreszenzstrahlung des Präparats), können wir als Target nur Molybdän selbst verwenden; hierbei regt das kurzwellige Bremsspektrum der Röntgenröhre die K_α-Strahlung im Mo-Target an (s. 7.1.3.).

5.3.2. Polarisation, Absorption

Die von der Anode der Röntgenröhre ausgehende unpolarisierte Strahlung wird bei unserer Anordnung, bevor sie ins Zählrohr gelangt, durch Reflexion am Präparat und am Monochromator zweimal polarisiert.

Nach van der Grinten [29] ist der Polarisationsfaktor, durch den man die Intensität dividieren muß, für diese Anordnung gegeben zu:

$$(13) \qquad P(2\vartheta) = \frac{1}{2}\left[1 + \cos^2 2\gamma \cdot \cos^2 2\vartheta\right] .$$

Hierbei sind:

γ : der Reflexionswinkel am Monochromator und
ϑ : der halbe Streuwinkel.

Wir erhalten für unsere Intensität:

$$(14) \qquad I''(\vartheta) = \frac{1}{P(2\vartheta)} \cdot I'(\vartheta) \quad .$$

Nicht die gesamte reflektierte Interferenzstrahlung gelangt ins Zählrohr und damit zur Anzeige. Der Korrekturfaktor, der diesem Umstand Rechnung trägt, ist nach Menke [62] :

$$(15) \qquad A(\vartheta) = \frac{1}{\mu} \frac{\sin(2\vartheta - \Theta)}{\sin\Theta + \sin(2\vartheta - \Theta)}$$

mit

μ : Absorptionskoeffizient
ϑ : halber Streuwinkel
Θ : Einfallswinkel

Bei unserer Fokussierung ist $\vartheta = \Theta$.

$$(16) \qquad A(\vartheta) = \frac{1}{2\mu}$$

Der Absorptionsfaktor ist konstant und wird bei der Normierung mit erfaßt (s. 5.4.).

5.3.3. Eliminierung der Comptonstreuung

Die mitgemessene Comptonstreuung, verursacht durch Stöße zwischen Röntgenquanten und Elektronen (Theorie des Comptoneffektes), muß von der gemessenen Strahlung subtrahiert werden.
Man kann sie nach mehreren Methoden theoretisch berechnen [36][90]. Auch hier erfolgt die Subtraktion im Rahmen der Normierung (s. 5.4.).

Die inkohärente Streustrahlung (Comptonstrahlung) hängt von der Wellenlänge der benutzten Strahlung, vom Streuwinkel und von der Ordnungszahl ab. Sie läßt sich nach Heisenberg [36] pro Atom berechnen zu:

(17) $$I_{inc} = Z \cdot S(b)$$

I_{inc} : Comptonstrahlung
Z : Ordnungszahl des Streumaterials
$S(b)$: eine Funktion, die von Bewilogua tabelliert wurde [8] .

Bei leichteren Atomen berechnet man die Comptonstreuung nach Wentzel [90] . Sie ist pro Atom gegeben zu:

(18) $$I_{inc} = Z - \sum_i f_i^2$$

mit f_i^2 : Streufaktor des i-ten Elektrons.

Bei leichten Atomen ist die Eliminierung des Einflusses der Comptonstreuung von besonderer Bedeutung, da folgende Verhältnisse gelten:

Die kohärente Streustrahlung ist proportional Z^2 (Z : Ordnungszahl des Elementes, an dem die Röntgenquanten gestreut werden), und die Comptonintensität ist proportional Z.
Die Comptonstrahlung wird noch vor ihrer Subtraktion relativistisch korrigiert. Der Korrekturfaktor ist nach Breit [11] und Dirac [20] :

(19) $$\frac{1}{B^3} = \frac{1}{\left(1 + \frac{h\lambda}{8\pi^2 mc} \cdot s^2\right)^3} \quad \text{mit } s = 2\pi b$$

→ (20) $$I_{inc(rel)} = \frac{1}{B^3} \cdot I_{inc}$$

Die numerischen Werte I_{inc} der bei uns verwendeten Comptonstreuung sind nach Heisenberg berechnet und befinden sich wie der relativistische Breit-Dirac-Faktor im Sagel [77]. Bei unserem Verfahren (Abzug der Comptonstreuung von der gemessenen Intensität bei der Normierung) muß man sicher sein, daß die volle Comptonstreuung gemessen wurde.

Krebs und Mitarbeiter haben für die von ihnen angegebene Methode der Untersuchung der Struktur der Flüssigkeiten (Bragg-Brentano-Fokussierung mit nachgeschaltetem Monochromator) den Einfluß der Comptonstreuung ausführlich behandelt [55][38][7].
Man kann danach aus den Abständen der Fokussierungspunkte und den Breiten von Zählrohr- und Fokussierungsblende ermitteln, bis zu welchem Streuwinkel die Comptonstreuung voll mitgemessen wird, und welcher Anteil darüberhinaus ins Zählrohr gelangt.

Nach der Theorie des Comptoneffektes beträgt die Wellenlängenänderung der Comptonquanten:

(21) $$\Delta\lambda = 2\,\lambda_c \sin^2\vartheta$$

$\lambda_c = \frac{h}{m_o c}$ (m_o : Elektronenruhmasse) : Comptonwellenlänge

Wir wollen unsere Blenden so justieren, daß wir die Comptonstreuung bis zu einem Streuwinkel $2\vartheta \approx 130^\circ$ ins Zählrohr bekommen.
Die Wellenlänge der Comptonstrahlung beträgt dann

(22) $$\lambda' = \lambda + \Delta\lambda \qquad (\mathrm{MoK}_\alpha : \lambda = 0{,}71\ \text{Å})$$

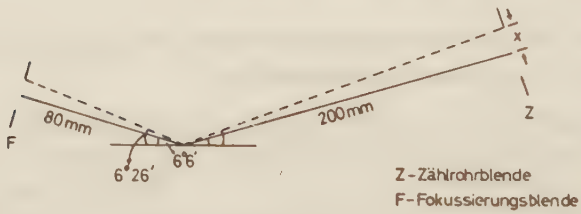
mit $\Delta\lambda = 0{,}0485 \cdot 0{,}825$ Å
$\Delta\lambda = 0{,}04$ Å
$\lambda' = 0{,}75$ Å

Der Reflexionswinkel φ' am Monochromator beträgt für λ'

(23) $$\lambda' = 2\, d \sin\varphi'$$
$$0{,}75 = 6{,}7 \cdot \sin\varphi'$$
$$\sin\varphi' = 0{,}112$$
$$\varphi' = 6^{\circ}\ 26'$$

Bei $\lambda = 0{,}71$ Å beträgt $\varphi = 6^{\circ}\ 6'$.

Wir nehmen näherungsweise an, daß an den Monochromatorblenden und am Monochromator selbst die in Abb. 3 wiedergegebenen Verhältnisse gelten. In praxi haben wir es mit nichtparallelen Strahlenbündeln zu tun, die unterschiedlich fokussiert werden.



Berechnung der Zählrohrblendenöffnung für Erfassung der Comptonstreuung

Abb. 3

Die Blenden müssen nun so weit geöffnet werden, daß die unter $\varphi' = 6^{\circ}\ 26'$ reflektierte Strahlung $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$ gerade nicht abgeschnitten wird. Wir erhalten für die halbe Öffnung der Zählrohrblende, die durch die größere

Entfernung von maßgeblichem Einfluß ist, folgende Bedingung:

$$\sin 20' = \frac{x}{200 \text{ mm}}$$

$$x \approx 200 \text{ mm} \cdot 0{,}005 = 1 \text{ mm}$$

Die Zählrohrblende muß 2 mm geöffnet sein, damit die Comptonstreuung voll bis $2\vartheta \approx 130^{\circ}$ mitgemessen wird.

Entsprechende Rechnungen für die Meßkreisblende ergeben eine Öffnung von 1 mm.

Außerdem muß dafür Sorge getragen werden, daß die Comptonstrahlung nicht durch einen sehr scharfen Kanal des Diskriminators der Zählrohrelektronik ausgesiebt wird.

Die K_β-Strahlung wird unter dem Winkel 5° 24' reflektiert. Sie gelangt nicht ins Zählrohr.

5.4. Normierung

Wir wollen unsere Streuintensität zur Berechnung der radialen Atomverteilung benutzen. Dazu müssen wir sie - da ihr Betrag bisher willkürlich von der Länge der Messung bzw. von der Intensität der Röntgenröhre abhängt - normieren.
Die Streuintensität eines freien Elektrons wird als Einheit gewählt, und die gemessene Intensität auf die Streuintensität eines **freien Atoms** bezogen.
Sie beträgt:

(24) $$I = f^2 + I_{inc}$$ mit

(25) $$f^2 = \frac{I_a}{I_e}$$ (I_a: kohärente Streuintensität eines Atoms; I_e: Streuintensität eines Elektrons)

und I_{inc} : vom Atom inkohärent gestreute Strahlung.

Die Atomformamplitude f ist das Verhältnis der Streuamplitude eines Atoms zu der eines Elektrons.

Das atomare Streuvermögen beim Streuwinkel Null ist proportional dem Quadrat der Ordnungszahl

(26) $$I_a = Z^2 \cdot I_e$$

Bei größeren Winkeln streuen die Elektronen die Röntgenquanten nicht phasengleich. Es kommt durch Phasendifferenzen zu Interferenzen der gestreuten Wellen. Die Atomformamplitude wird mit wachsendem Streuwinkel kleiner. Diese Zusammenhänge können mittels verschiedener Atommodelle und Rechenverfahren (s. 6.2.2.) erfaßt werden. Man ist somit in der Lage, die Atomformfaktoren f^2 theoretisch zu berechnen.

Man normiert jetzt z.B. die Meßkurve in der Weise, daß man versucht, sie bei hohem Streuwinkel an die Kurve $f^2 + I_{inc}$ anzupassen. Die hierfür benutzte f^2-Kurve für Hg zeigt die Abb. 4

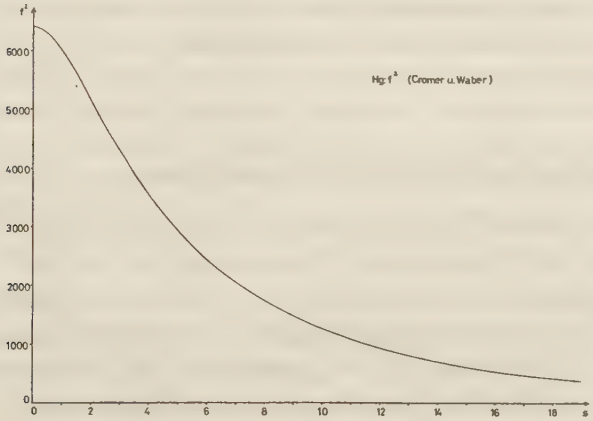


Abb.4

Dazu wird sie mit einem Faktor

$$\bar{a} = \frac{\sum_i a_i}{i} \qquad (27)$$

multipliziert,

den man aus den Gleichungen

$$a_i = \frac{(f^2 + I_{inc})_i}{I_i''} \qquad (28)$$

bei i verschiedenen großen b-Werten erhält.

I" : auf Leerstreuung und Polarisation korrigierte Streuintensität

Die korrigierte und normierte Streuintensität, die in Gleichung (10 a) zur Berechnung von i(s) verwendet wird, erhalten wir zu:

$$(29) \qquad I'''(\vartheta) = \bar{a} \cdot I''(\vartheta) \; .$$

Ein weiteres Normierungsverfahren wird weiter unten im Rahmen der Fehlerbetrachtung diskutiert.

5.5. Berechnung der radialen Atomverteilung

Es ist nach Gleichung (10) möglich, die radiale Atomverteilung aus der Streuintensitätsfunktion zu berechnen. Aus der gemessenen Kurve $I_{mess}(s)$ müssen wir dann zuerst nach den vorangegangenen Kapiteln die korrigierte und normierte Intensität $I'''(s)$ gewinnen. Da eine Streukurve aus ca. 150 Werten besteht, sind die Rechnungen ziemlich umfangreich. Sie wurden mittels Digitalrechner durchgeführt (ICL 1909 des Fritz-Haber-Instituts der MPG). Auch die in Gleichung (10) zu verwendende Funktion i(s) wurde auf diesem Wege gewonnen (Tabellen 5 und 7). Die Funktion i(s) ist im Abstand s = 0,1 gerastert und wird anschließend fouriertransformiert. Die Rechnungen werden mit variabler Integrationslänge zwecks weitgehender Eliminierung des Abbrucheffektes durchgeführt.

6. Fehlerbetrachtung

6.1. Experimentell bedingte Fehler

Durch eine schwankende Röntgenintensität wird eine Streukurve fehlerhaft. Die vom Zähler registrierten Quanten gehorchen im Idealfall (konstante Intensität) einer Poissonverteilung. Durch Vergleich der Wurzel aus dem Mittelwert mit dem mittleren Schwankungsquadrat einer Anzahl Messungen kann die Konstanz der Intensität überprüft werden (s. 7.1.1.). Der statistische Fehler kann durch die Anzahl der gezählten Quanten pro Zeiteinheit festgelegt werden. Er betrug bei uns im Mittel 1 %.

In Zukunft sollten zur Verkleinerung des statistischen Fehlers bei der Röntgenstrukturanalyse von Flüssigkeiten Röntgenröhren und Generatoren verwendet werden, die mehrere kW Leistung besitzen (z.B. Drehanodenröhren).

Auch mechanische Fehlerquellen (z.B. Torsion von Teilen der Apparatur bei Drehung) führen zur Verfälschung der Intensitätskurve. Sie verursachen Winkelfehler. Wir überprüften die Genauigkeit der Justierung durch Messung von Kristallreflexen (s. 7.1.3.). Hierbei ergaben sich Winkelfehler von maximal $\pm$ 0,1°; die Reproduzierbarkeit lag bei $\pm$ 1'.

Der Detektor sollte eine hohe Energieauflösung und eine geringe Totzeit haben. Das war bei dem von uns verwendeten Szintillationszähler der Fall.

Auch der zur Monochromatisierung verwendete Quarzkristall bedeutet einen Intensitätsverlust. Günstiger wären ein LiF- oder ein C-Monochromator. Besonders der C-Monochromator, der sich z.Z. noch im Stadium der Entwicklung befindet, könnte einen Intensitätsgewinn um den Faktor 6 bringen. Diese Geräte sind aber noch nicht technisch ausgereift bzw. im Handel erhältlich.

Das Aussieben der vom Monochromator in 2. Ordnung reflektierten $\lambda/2$ Wellenlänge mittels Diskriminator der Zählelektronik ist ebenfalls nicht völlig problemlos. Die Kanalgrenzen und damit die Kanallage schwanken, und man muß auch hier einen vernünftigen Kompromiß zwischen Aussiebung von $\lambda/2$ und dem Verlust an Intensität schließen. Wir kontrollieren das Verschwinden von $\lambda/2$ durch die Messung bestimmter kristalliner Reflexe (s. 7.1.3.).
Um das Problem der atomaren Struktur von Flüssigkeiten zu lösen, werden heute in erster Linie einatomige Flüssigkeiten untersucht, da man sonst bei der Auswertung auf große Hindernisse stößt 83 . Man ist infolgedessen mit der Ausnahme von Hg, das bei Zimmertemperatur flüssig ist, auf die Untersuchung geschmolzener Metalle bzw. Halbmetalle oder flüssiger Edelgase angewiesen.
Allein die Herstellung des Präparats (saubere Schmelzoberfläche) erfordert einen ziemlichen apparativen Aufwand, der naturgemäß auch wieder mit Fehlern verknüpft ist.
Die heute verwendeten Ofentypen benutzen zur Heizung entweder Heizwendeln (z.B. Mo, Wo) oder besonders gefräste Graphit-Platten. Im ersten Fall wird i.a. mit hoher Spannung (Größenordnung 100 V) und niedrigem Strom (ca. 10 A), im anderen Fall mit hohem Strom (Größenordnung 100 A) und niedriger Spannung (ca. 10 V) geheizt.
Die zweite Möglichkeit ist wegen des auftretenden starken magnetischen Wechselfeldes, das sich auf die Probe überträgt und sie zu Schwingungen anregt, nicht unbedingt zu empfehlen. Besonders im Bereich kleiner Winkel kommt es hier zu Verfälschungen.

Die Leistungsaufnahme der Heizkammer liegt somit bei ca. 1 kW. Probleme schaffen dabei besonders die geforderte reine Oberfläche der Schmelze, der Temperaturgradient innerhalb der Schmelze (der bei hohen Temperaturen 50°C erreichen kann) und die Messung sowie die Regelung der Temperatur.

Zur Messung bedient man sich dabei in erster Linie der Thermoelemente, aber auch genauerer optischer Pyrometer. Ein größerer Temperaturgradient ($> 5^{\circ}C$ bei $400^{\circ}C$) wurde bei uns durch eine spezielle Führung der Heizwicklungen vermieden; die Temperatur wurde auf $\pm$ 1 % gemessen.

Die Schmelzoberfläche sollte auf dem Fokussierungskreis der Bragg-Brentano-Fokussierung [Abb. 1] liegen. Die Oberfläche ist jedoch fast immer durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten konvex gekrümmt. Durch geeignetes Tiegelmaterial kann man diesem Effekt aber entgegenwirken [76]. Auch hierdurch kommt es zu einer Schwächung der Intensität und zu Fehlern, die schwierig zu erfassen sind [92]. Die Schmelzoberfläche wird durch mehrmaliges Hochheizen des Präparats ($> 600^{\circ}C$) im Wasserstoffstrom reduziert und dadurch rein gehalten. Das Verfahren versagt bei Elementen (z.B. Ga), die mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen Hydride bilden.

Für den Ein- und Austritt der Röntgenquanten sind die Öfen mit einem Schlitz versehen. Er wird i.a. mit einer dünnen Hostaphan- oder Alu-Folie gasdicht abgeschlossen. Die Hostaphanfolie hat den Vorteil, die ständige Beobachtung der Schmelzoberfläche zu ermöglichen, läßt jedoch auch einen gewissen Teil von Verunreinigungen in das Innere der Hochtemperaturkammer gelangen. Günstigere Eigenschaften hat hier ein allerdings erheblich teureres Beryllium-Glas-Fenster.

Unser Ofen besitzt noch eine Vorrichtung, mittels der man die Schmelzoberfläche mechanisch reinigen kann, ohne den Ofen zu öffnen, also im schmelzflüssigen Zustand des Präparats.

Bei normalen Hochtemperaturkammern ist man auf die Untersuchung von Elementen beschränkt, bei denen ein Dampfdruck von ca. 10^{-3} Torr nicht überschritten wird. Im anderen Fall beschlagen die gekühlten Fenster. Für die Untersuchung von Elementen mit höherem Dampfdruck benötigt man Zusatzkonstruktionen [30].

Im Bereich der Kleinwinkelstreuung treten Fehler auf [66], verursacht durch eine nicht völlig ruhige Oberfläche. Dadurch kommt es auch bei Streuwinkeln 2ϑ mit $\vartheta > \vartheta_{grenz}$ (ϑ_{grenz} - Grenzwinkel der Totalreflexion) zur Totalreflexion. Vorteilhafter ist dann die Durchstrahlmethode [83], die aber wiederum auf Elemente mit kleinem Absorptionskoeffizienten beschränkt ist.

6.2. Fehlerquellen bei der Auswertung

6.2.1. Comptonstreuung

Ein häufig auftretender Fehler ist die nicht vollständige Eliminierung der Comptonstreuung. Es existieren dazu grundsätzlich zwei Wege:

1. experimentelle Abschirmung der Comptonstreuung bei allen Streuwinkeln; wir sehen dazu keine Möglichkeit.
2. die vollständige Mitmessung der Comptonstreuung. Hierbei wird sie dann theoretisch berechnet (tabelliert [77]) und von den Meßwerten subtrahiert. Letzteres geschieht im Rahmen der Normierung der Streuintensität an die eines freien Atoms mit Comptonstreuung (s. 6.2.2.).

Der mögliche Fehler durch die Comptonstreuung ist gravierend, unter ungünstigen Bedingungen läßt sich die Meßkurve nicht normieren.

6.2.2. Normierung

Aber auch die Anpassung an den theoretischen Atomformfaktor ist unsicher. In der Literatur existieren verschiedene Werte für f^2. Zur Ermittlung der Atomformamplitude benötigt man nach der Quantentheorie der Streuung die Wellenfunktion ψ der Elektronenverteilung im Atom. Es existieren mehrere Methoden für ihre Berechnung, z.B. die Methode des "self-consistent-fiel nach Hartree-Fock [34] [16] bzw. die Berechnung nach dem Thomas-Fermi-Modell [84].

Die Atomformfaktoren weichen um ca. 10 % voneinander ab [66]. Man weiß bei flüssigen Metallen nicht, inwieweit man die f^2-Werte des neutralen Atoms eventuell durch die f^2-Werte der Ionen ersetzen müßte.
Es muß für das Integral gelten:

$$(30) \qquad \int_0^\infty (I(s) - f^2) \, s^2 \, ds = 0 \quad , \text{d.h.}$$

die Flächen unter $I(s) \cdot s^2$ und $f^2 \cdot s^2$ müssen gleich sein. Die Kurve $I(s) \cdot s^2$ oszilliert um die Kurve $f^2 \cdot s^2$. Man kann sich so aus der Messung den Atomformfaktor selbst errechnen. Dieses Normierungsverfahren, das sich an Hosemann [44] anlehnt und z.B. von Krebs und Mitarbeitern benutzt wurde, läßt bestimmte experimentelle Fehler unerkannt und ist besonders im vorderen Bereich der Streukurve unsicher. Daher wird es auch in der Kombination mit f^2-Werten aus der Literatur benutzt [7] .

6.2.3. Abbrucheffekt

Ein besonders früher häufig diskutierter Fehler wird durch den sog. Abbrucheffekt, der bei Hosemann, Lemm und Krebs ausführlich behandelt wird [46] , in die radiale Atomverteilung eingeschleppt. Er entsteht bei der Fouriertransformation der korrigierten und normierten Streuintensitätsfunktion.
Die hierfür benutzte Gleichung lautete (10):

$$4\pi r^2 (\rho - \rho_0) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin(sr) \, ds$$

oder mit $u = |b| = \frac{s}{2\pi}$

$$(31) \qquad 4\pi r^2 (\rho - \rho_0) = 8\pi r \int_0^\infty u \cdot i(u) \sin(2\pi ur) \, du$$

$$(32) \qquad r(\varrho - \varrho_o) = 2 \int_o^\infty u \cdot i(u) \sin(2\pi ur)\, du$$

$$(33) \qquad r(\varrho - \varrho_o)_\infty = \mathcal{F}_1^{-1} \left[-j \cdot u \cdot i(u)\right]$$

$\mathcal{F}_1^{-1}$: Operator der eindimensionalen Fourier-Invers-Transformation

$j = \sqrt{-1}$

Die Integration müßte also nach der Theorie in Strenge bis Unendlich durchgeführt werden. Die Streukurve i(u) kann naturgemäß nicht bis Unendlich gemessen werden, und daraus resultiert ein Abbruchfehler. Man erreicht im Experiment nur einen maximalen Streuwinkel $2\vartheta_o$ und führt dann die Integration bis $u_o = 2 \frac{\sin \vartheta_o}{\lambda}$ durch.

Um den Abbrucheffekt mathematisch zu erfassen, haben Hosemann, Lemm und Krebs die Intensitätsfunktion i(u) ($0 \leq u \leq \infty$) mit einer Rechteckfunktion D(u) (Meßbereichgestaltfunktion) multipliziert und so den experimentellen Gegebenheiten Rechnung getragen:

$$(34) \qquad D(u) = \begin{cases} 1 & \text{für } |u| \leq u_o \\ 0 & \text{für } |u| > u_o \end{cases}$$

$$(35) \qquad r(\varrho - \varrho_o)_{u_o} = \mathcal{F}_1^{-1}\left[-j \cdot u \cdot i(u) \cdot D(u)\right] .$$

Nach dem Faltungstheorem [46] erhalten wir:

$$(36) \qquad r(\varrho - \varrho_o)_{u_o} = \mathcal{F}_1^{-1}\left[-j \cdot u \cdot \overbrace{i(u)}\right] \mathcal{F}_1^{-1}\left[D(u)\right] .$$

Es ist die unverfälschte Atomverteilung

(37) $\mathcal{F}_1^{-1}\left[-j \cdot u \cdot i(u)\right] = r(\rho - \rho_o)_\infty$ und

(38) $\mathcal{F}_1^{-1}\left[D(u)\right] = \frac{\sin(2\pi u_o r)}{\pi r}$ die Präzisionsfunktion.

(39) $\vec{r(\rho - \rho_o)}_{u_o} = \left[\overbrace{r(\rho - \rho_o)_\infty \quad \frac{\sin(2\pi u_o r)}{\pi r}}\right]$, d.h.

der Atomverteilungsfunktion ist durch den Abbruch der Streukurve bei u_o eine gedämpfte Sinusschwingung der Periodenlänge $r = \frac{1}{u_o}$ faltungsmäßig überlagert.

Sie kann bei ungünstiger (kurzer) Integrationslänge Oszillationen in der Atomverteilungskurve hervorrufen und zu einer fehlerhaften Verbreiterung der Maxima der AVK führen. Der Autor hat gezeigt [66] , daß bei Integrationslängen von $s_o > 14\ \text{Å}^{-1}$ (entsprechend $u_o > 2{,}2$ oder einem Streuwinkel $2\vartheta > 100^o$) der Einfluß des Abbrucheffektes von untergeordneter Bedeutung ist. Der Abbrucheffekt wird in der Literatur oft zur Erklärung von Nebenmaxima der AVK verwendet, die durch fehlerhafte Normierung und Meßfehler verursacht wurden oder sogar reell sind.
In [66] ist ein Verfahren angegeben, mit dem man durch geeignete Wahl der Integrationsgrenze den Einfluß des Abbrucheffektes ausschalten kann. Man kann seinen Einfluß auch gut abschätzen, nachdem man nach der Fourier-Transformation wieder die Fourier-Invers-Transformation durchführt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß eine genaue Bestimmung des Fehlers der radialen Atomverteilungskurven heute nicht möglich ist. In der Literatur werden die Kurven meist ohne Fehlerbreiten angegeben.

7. Messungen

7.1. Kontrollen

7.1.1. Konstanz der Primärintensität

Die Röntgenröhre mußte für die Messungen in stabilisierter Schaltung betrieben werden, um Schwankungen der Intensität durch Netzspannungsschwankungen zu vermeiden. Diese Intensitätskonstanz muß durch die Dauer der Messungen über längere Zeiträume gewährleistet sein. Unser Generator (Philips-Müller Micro 1011) sollte eine Konstanz von ca. 0,3 % in der Intensität der Röntgenröhre (MC 50 Mo) erreichen.

Die von der Zählelektronik registrierte Anzahl von ins Zählrohr gelangten Quanten (Zeitvorwahl z.B. 100 sec) gehorcht bei genügend häufiger Messung dem Poissonschen Gesetz:

$$(40) \qquad W(\bar{N},N) = \frac{\bar{N}^{n}}{N!} e^{-\bar{N}} \qquad \text{mit}$$

$\bar{N}$: arithmetisches Mittel aller Einzelmessungen N_i (N_i : Impulszahl bei i-ter Messung)

n : Zahl der Einzelmessungen

$W(\bar{N},N)$: Wahrscheinlichkeit, bei der mittleren Zählrate $\bar{N}$ für die Einzelmessung die Zählrate N zu erhalten.

Liegt diese statistische Verteilung bei unseren Messungen vor, muß gelten:

$$(41) \qquad \Delta N = \pm \sqrt{\bar{N}} \qquad \text{mit}$$

$$(42) \qquad \Delta N = \sqrt{\overline{\Delta N^2}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{N} - N_i)^2}{n - 1}}$$

d.h. die Standardabweichung ("standard deviation") muß der Wurzel aus der mittleren Zählrate entsprechen. Das gilt für ideale Verhältnisse (Generatorfehler 0 %). In praxi addieren sich statistischer Fehler δ_{stat} und Generatorfehler δ_{Gen} quadratisch zum Gesamtfehler δ_{ges}.

Aus der Relation

$$\delta_{ges} = \sqrt{\delta_{stat}^2 + \delta_{Gen}^2} \qquad (43)$$

erhalten wir den Generatorfehler aus (43) mit

$$\delta_{stat} = \frac{\sqrt{\bar{N}}}{\bar{N}} \quad \text{und} \quad \delta_{ges} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta N^2}}}{\bar{N}} . \qquad (44)$$

Aus einer großen Reihe von Berechnungen mittels Digitalrechner ergab sich der Generatorfehler zu 0,25 %. Diese Überprüfung der Konstanz der Primärintensität wurde vor und nach jeder Messung durchgeführt.

Um den statistischen Fehler δ_{stat} klein zu halten, sollten möglichst viele gestreute Quanten pro Meßpunkt gezählt werden. Durch die schwache Streuung der Flüssigkeiten sind hier jedoch apparativ und zeitlich bei ca. 1 % Grenzen gesetzt.

7.1.2. Monochromatisierung

Wir benutzten eine Röhre mit Mo-Anode, die verwendete Strahlung war die K_α-Strahlung. Der nachgeschaltete Quarzmonochromator siebte aus der am Präparat gestreuten Strahlung diese Wellenlänge durch Braggsche Reflexion aus. Aber auch für die Harmonischen der K_α-Strahlung (insbesondere die im Bremsspektrum der Röntgenröhre enthaltene halbe Wellenlänge von λ_{K_α}) werden nach

der Braggschen Gleichung in höherer Ordnung (z.B. $\lambda_{K\alpha}/2$ in 2. Ordnung) reflektiert. Sie trafen ins Zählrohr und hätten die Messung unkontrollierbar verfälscht. $\lambda/2$ gelangte jedoch durch geeignete Justierung der Kanalgrenzen des Diskriminators nicht zur Anzeige in der Zählelektronik. Da man wegen des Verlustes an Intensität den Kanal nicht beliebig schmal machen kann, sollte man die Eliminierung von $\lambda/2$ durch ein Streuexperiment überprüfen.

Wir wählten dazu die (111)-Reflexion eines Si-Kristalles [66]. Der halbe Streuwinkel für den (111)-Reflex beträgt bei $Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 0{,}71$ Å) für die 1. Ordnung $\vartheta = 6°25'$. Die 2. Ordnung tritt nicht auf.
Beim Winkel $\vartheta/2$ erhalten wir nach der Braggschen Gleichung die 1. Ordnung des (111)-Reflexes für $\lambda/2$.
Wir konnten keine Streuintensität messen (Tabelle 2), ein Beweis dafür, daß $\lambda/2$ nicht zur Anzeige in der Elektronik gelangte.

7.1.3. Geometrie und Justierung

Zur Überprüfung der Geometrie der Anordnung wurde über einen weiten Winkelbereich ($0 < 2\vartheta < 140°$) die Fluoreszenzstrahlung eines Mo-Bleches gemessen (s.Tab. 1). Oberhalb $2\vartheta = 110°$ wird die Messung unsicher; wir brechen unsere Kurven hier ab oder korrigieren die Streuintensität mit einem geometrischen Faktor.

Die Justierung dieser oder ähnlicher Apparaturen zur Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten mittels Streuung von Röntgenstrahlen ist in den Arbeiten [92] [93] [38] [7] ausführlich beschrieben, es soll hier nur noch einmal auf die Notwendigkeit einer möglichst exakten Einjustierung der Blenden, der Präparatoberfläche und des Monochromators hingewiesen werden.

Der Primärstrahl muß überprüft werden. Zu diesem Zweck läßt man die Röntgenröhre bei $\vartheta = 0^{\circ}$ stehen, dreht die Fokussierungsblende auf dem Fokussierungskreis und mißt die (gefilterte) Intensität. Der Primärstrahl soll symmetrisch zu $\vartheta = 0^{\circ}$ liegen und dort sein Maximum haben (s.Tab. 3).

Die Winkelgenauigkeit und ihre Reproduzierbarkeit kann durch die Messung von Kristallreflexen überprüft werden. Hier kommt allerdings noch die Schwierigkeit der waagerechten Justierung der Kristalloberfläche hinzu. Da sich die Flüssigkeitsoberfläche senkrecht zur Resultante der äußeren Kräfte (Schwerkraft) einstellt, taucht dieses Problem hier nicht auf.

Wir verwendeten zu diesem Zweck einen NaCl-Kristall (Netzebenen h 0 0 parallel zur Oberfläche). Die Ergebnisse der Messung der Reflexe 2 0 0 bis 12 0 0 im Vergleich zu den theoretischen Werten zeigt die Tab. 4. Der maximale Winkelfehler betrug damit $\Delta\vartheta = \pm 0{,}1^{\circ}$. Der Fehler der Reproduzierbarkeit lag bei $\pm$ 1'. Diese Genauigkeit ist für Untersuchungen an Flüssigkeiten ausreichend.

7.2. Hg-Messungen

Mit der verbesserten Apparatur wurde eine neue Streukurve von flüssigem Hg aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Maxima unserer ersten Streukurve [66] zwar bei richtigen Winkelwerten lagen, daß jedoch das 1. Maximum in der Intensität zu schwach war. (Ursache: wahrscheinlich geringe Fehler in der Normierung bei großen Streuwinkeln)

Wir untersuchten flüssiges Hg (23°C) bei einer Röhrenspannung von 44 kV und einem Röhrenstrom von 16 mA. Der Nulleffekt lag bei ca. 0,2 Imp/sec. Er konnte vernach-

lässigt werden. Auch die Leerstreuung wurde durch geeignete Abschirmung des Zählrohrspaltes weitgehend unterdrückt.
Abb. 5 zeigt die auf Polarisation korrigierte Streukurve $I'''(s)$ von Hg (s.Tab. 5).

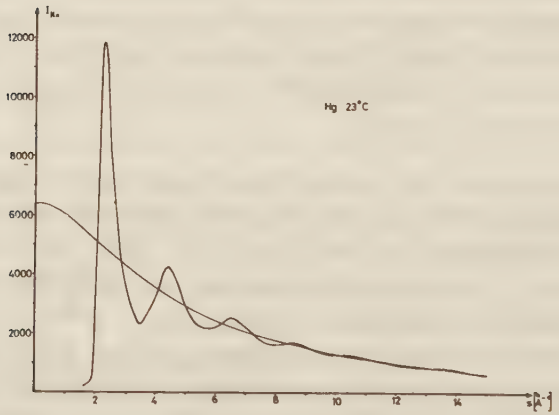


Abb. 5

Für die Normierung wurden die f^2-Werte von Cromer und Waber [16] verwendet. Die relativistisch korrigierte Comptonstreuung entstammt dem Sagel [77] .

Abb. 6 zeigt die nach Gleichung (10a) berechnete Funktion i(s) (s.auch Tab. 5).

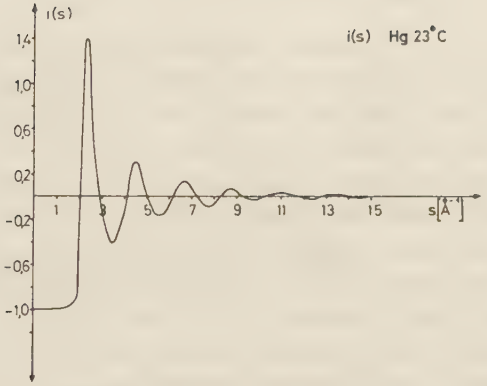


Abb. 6

Die Fourier-Transformation zur radialen Atomverteilungskurve nach Gleichung (10) wurde am Digitalrechner ICL 1909 des Fritz-Haber-Instituts der MPG durchgeführt (s. Tab. 6).

Abb. 7 zeigt die erhaltene AVK. Das 1. Maximum der AVK (mittlerer Abstand benachbarter Atome) liegt bei $r = 3{,}05$ Å.

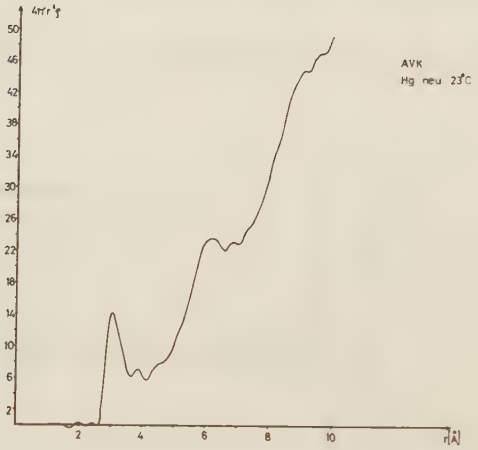


Abb. 7

Zwecks Studium des Einflusses des Abbrucheffektes wurden die Integrationsgrenzen in weiten Bereichen variiert. Die Abhängigkeit der Lage der Nebenmaxima von der Integrationslänge zeigt die Tab. 9. Die Nebenmaxima bei r = 3,85 Å und r = 4,45 Å sind eindeutig nicht durch den Abbrucheffekt bei der Fourier-Transformation verursacht. Sie sind reell. Hierzu ist außerdem zu erwähnen, daß fast sämtliche bisher veröffentlichten radialen Atomverteilungskurven von einatomigen Flüssigkeiten ähnliche Nebenmaxima aufweisen. Sie werden allerdings fälschlicherweise oft dem Abbrucheffekt zugeordnet oder nicht diskutiert.

7.3. Ga-Messung

Wir haben als nächstes die Streukurve von flüssigem Ga (23°C - unterkühlt) gemessen, da sich hier die Asymmetrie des 1. Peak (s.8.2.) stark ausprägt. An früheren Streuexperimenten sind in erster Linie die Arbeiten von Hendus, Richter und Mitarbeitern, Rodriguez und Pings sowie Ascarelli zu erwähnen [37] [58a] [73a] [2a] .

Ga ist ein niedrig schmelzendes Element (ϑ_s = 29,78°C). Die experimentelle Untersuchung bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeiten. Bei "normalen" Metallen wird die Reinheit der Oberfläche durch die Reduktion der Oxyde im (gereinigten) H_2-Strom bei hohen Temperaturen ($\vartheta \approx$ 600 - 800°C) gewährleistet. Bei Ga ist die Anwendung dieser Methode nicht möglich, da Ga bei $\vartheta >$ 100°C mit Wasserstoff ein Hydrid bildet. Wir haben aus diesem Grund die Oberfläche des geschmolzenen Ga von Zeit zu Zeit mit einer besonderen Vorrichtung (s.o.) mechanisch gereinigt. Das bedingt jedoch jedesmal eine Unterbrechung der Messung und eine neue Justierung der Oberfläche. Erst nach einiger Zeit gewannen wir reproduzierbare Ergebnisse.

Auch Ga wurde bei 44 kV und 16 mA an der Röntgenröhre untersucht. Nulleffekt und Leerstreuung waren auch hier zu vernachlässigen. Die auf Polarisation korrigierte Intensität I"'(s) zeigt die Abb. 8. Die numerischen Werte befinden sich in Tab. 7.

Hier wurden ebenfalls die f^2-Werte von Cromer und Waber und die Comptonintensität aus dem Sagel bei der Normierung an die Streuintensität eines freien Atoms verwendet.

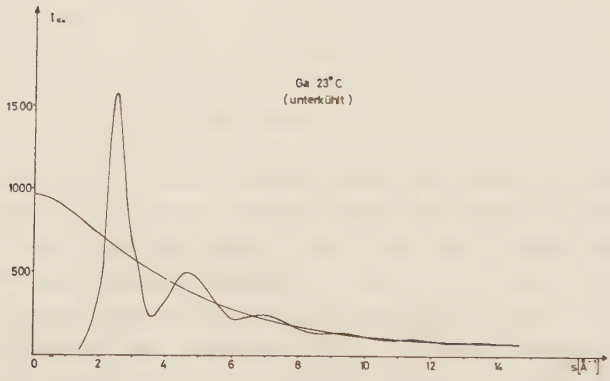


Abb. 8

Die Funktion i(s) zeigt die Abb. 9 (Tab. 7), die daraus durch Fourier-Transformation gewonnene AVK die Abb. 10 (Tab. 8). Hier liegt das 1. Maximum der AVK bei r = 2,85 Å, das 2. Maximum bei r = 5,55 Å.

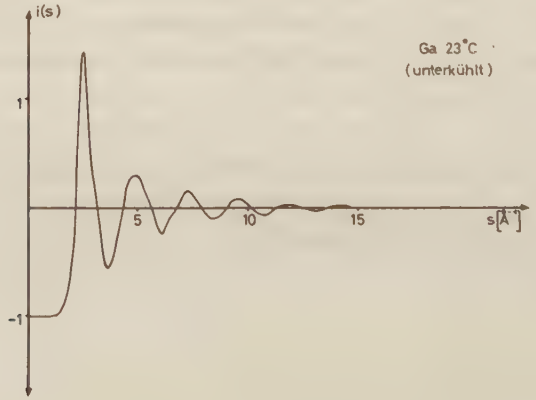


Abb. 9

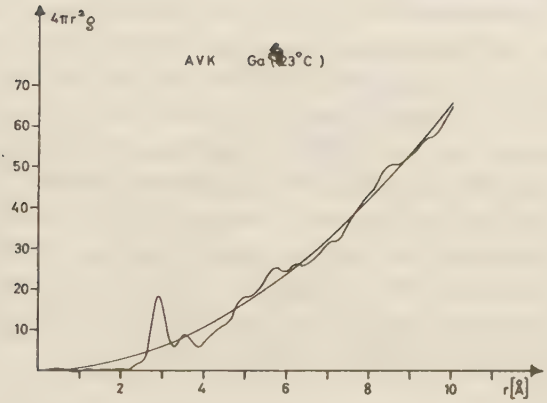


Abb. 10

Ebenfalls wurde hier mit variabler Integrationslänge transformiert, um den Abbrucheffekt zu studieren. Die Lage der Nebenmaxima als Funktion der Integrationsgrenze s_o zeigt die Tabelle 10.

Die Nebenmaxima bei $r_1 \approx 3{,}4$ Å; $r_2 \approx 4{,}2$ Å; $r_3 \approx 4{,}7$ Å; $r_4 \approx 6{,}1$ Å; $r_5 \approx 7{,}3$ Å; $r_6 \approx 9{,}05$ Å wandern nicht in der von der Theorie des Abbrucheffektes (s.6.2.3.) geforderten Weise in Abhängigkeit von der Integrationsgrenze. Sie sind nicht durch den Abbrucheffekt verursacht.

7.4. Temperaturabhängigkeit der AVK

Interessante Möglichkeiten bietet das Studium der Atomverteilungskurven, die aus Intensitätskurven gewonnen wurden, die bei verschiedener Temperatur eines Streumaterials aufgenommen wurden. Aus der Änderung der AVK können, da sie in gewisser Weise das Abbild der atomaren Struktur ist, Rückschlüsse auf eventuelle strukturelle Veränderungen mit der Temperatur gezogen werden. Generell kann man sagen, daß die Maxima breiter werden, die Bevorzugung bestimmter Abstände zwischen den Atomen mit steigender Temperatur wie zu erwarten abnimmt. Die AVKs nähern sich mehr der regellosen Verteilung entsprechend der des idealen Gases; hier gegeben durch die Kurve $4\pi r^2 \rho_0$ (ρ_0: mittlere Atomdichte).

Prof. Dr. C.N.J. Wagner, Yale University, New Haven, Connecticut, USA überließ uns in dankenswerter Weise u.a. die Streukurven von Sn und Cd [63] [64] in Abhängigkeit von der Temperatur:
I(s) von Sn bei ϑ = 250°C, 335°C, 500°C, 800°C und 1100°C;
I(s) von Cd bei ϑ = 350°C, 450°C, 550°C und 650°C.

Wir haben daraus durch Fourier-Transformation die radialen Atomverteilungen gewonnen.
Betrachtet man das 1. Maximum (Abb. 11 und Abb.12), so sieht man, daß sich der Abstand nächster Nachbarn mit steigender Temperatur kaum ändert. Nur die Lageschwankung wird größer, das 1. Maximum wird mit steigender Temperatur flacher und breiter (s. Tab. 11).

Um zu Aussagen über die Struktur des flüssigen Zustandes zu kommen, sollte man also wegen der zunehmenden Verschmierung der AVK bei der Messung nicht zu hoch über den Schmelzpunkt gehen.

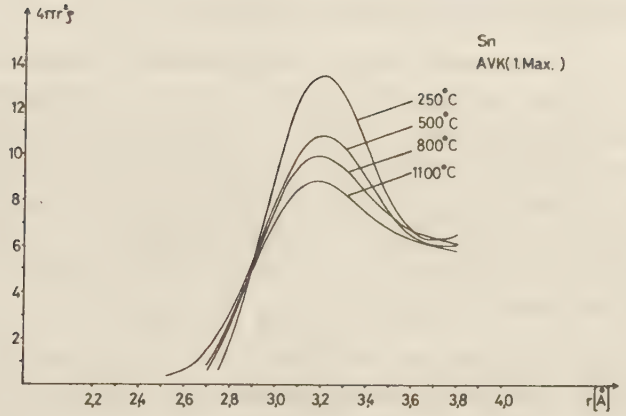

4πr²g
Sn
AVK(1.Max.)
250°C
500°C
800°C
1100°C
14
12
10
8
6
4
2
2,2
2,4
2,6
2,8
3,0
3,2
3,4
3,6
3,8
4,0
r[Å]

Abb. 11

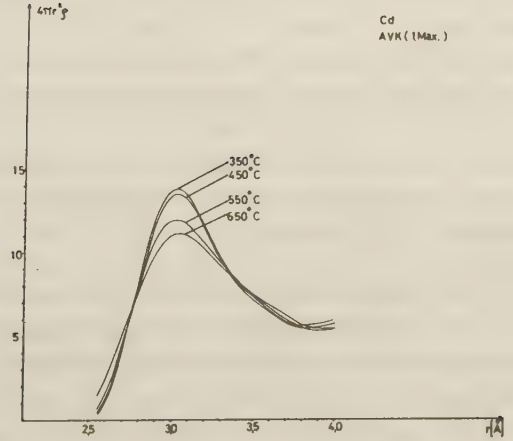

4πr²g
Cd
AVK (1Max.)
350°C
450°C
550°C
650°C
15
10
5
2,5
3,0
3,5
4,0
r[Å]

Abb. 12

8. Analyse der Streuintensitätskurven

8.1. Grundlagen und Methoden von Richter

Fast alle Autoren versuchen, durch alleinige Deutung der radialen Atomverteilung zu Schlüssen über den atomaren Aufbau der Flüssigkeit zu kommen. Sinnvoller wäre es, die Diskussion schon bei der direkt gemessenen Streuintensitätskurve zu beginnen. Wichtige Informationen (z.B. Unregelmäßigkeiten im Verlauf von I(s)) gehen sonst bei der Fouriertransformation zur AVK (besonders bei zu kurzer Integrationslänge) verloren.

Dazu ist jedoch zu sagen, daß eine eindeutige Berechnung von atomaren Abständen aus der Streukurve oft nicht möglich ist, da die entsprechenden theoretischen Grundlagen (wie etwa Braggsche Gleichung für kristallinen Festkörper) fehlen. Man ist z.Z. noch auf mathematisch nicht ganz einwandfreie Methoden, wie das Differenzverfahren, angewiesen. Mit seiner Hilfe ermittelt Steeb [83] für Legierungsschmelzen Abstände, die mit Atomabständen der festen Phase korrespondieren. So erhält er durch Analyse der Streukurven von Mg-Sn-Legierungen einen für die intermetallische Verbindung Mg_2Sn charakteristischen Abstand.
Außerdem kann man für ein theoretisches Modell einer Atomanordnung die Interferenzfunktion berechnen und mit der gemessenen vergleichen.

Auch Richter und Mitarbeiter analysieren, wie schon oben angeführt, für ihr Strukturmodell nicht nur die AVK, sondern auch die Streuintensitätskurven nach mehreren Verfahren [70] [71] :

r_I - Methode:

Die experimentelle Streukurve i(s) soll hierbei durch die Überlagerung der Interferenzfunktion der Kugelmodellstruktur und der Interferenzfunktion der Flächengitter-

struktur zustandekommen. Dominierend ist jeweils der kürzeste Atomabstand beider Strukturen, so daß es in Näherung genügt, ein $\frac{\sin sr}{sr}$ -Glied der Interferenzfunktion zu betrachten. Zur Berechnung der Abstände wird dann die Ehrenfestsche Gleichung verwendet.

Die Funktionen der beiden Strukturanteile sind verschieden stark gedämpft, dadurch gelingt den Autoren die Trennung der einzelnen Streuanteile.
So werden z.B. bei der Analyse der Streukurven von flüssigem Au und Ag zwei kürzeste Abstände gefunden:

Abstand r_I der dichtesten Kugelpackung: Au : 2,90 Å
Ag : 2,92 Å
Abstand r_I der Flächengitterstruktur : Au, Ag : 2,72 Å.

Die nach dieser Methode direkt aus der Intensitätskurve erhaltenen Abstände lassen sich z.T. mit Abständen aus der AVK vergleichen.

Abschnittweise Fourier-Analyse

Dabei wird die Fourier-Analyse auf Teilstücke der Streuintensitätskurven beschränkt. Es werden ebenfalls zwei Strukturanteile der Flüssigkeit zugrundegelegt. Jeweils ein Atomabstand dieser Strukturen wird für die i(s)-Kurve als vorherrschend betrachtet. Damit kann den zwei partiellen Streukurven die Form einer $\frac{\sin sr}{sr}$ -Kurve zugeordnet werden. Die erhaltenen Atomabstände der Flächengitterstruktur stimmen bei einigen Elementen (z.B. Hg) mit dem kürzesten Abstand des Hg-Gitters überein.
So läßt sich bei Hg experimentell nicht unterscheiden, ob die postulierte Flächengitterstruktur die verwackelte Struktur des Kristalls oder eine neue Struktur besitzt.

Sukzessive Analyse

Ebenfalls wird dabei von der Gleichung

$$i(s) = i(s)_{KuG} + i(s)_{FlG}$$ ausgegangen.

Für jede der beiden Strukturen wird die Streukurve berechnet und von der gemessenen subtrahiert. Entgegen obigen Annahmen bleibt jedoch eine Restkurve bestehen, die von einer $\frac{\sin sr}{sr}$-Funktion mit doppeltem kürzesten Abstand der Flächengitterstruktur herrühren soll. Dieses Verfahren zeigt die Schwächen der beiden ersten deutlich auf.

8.2. Bestimmung von Abständen nächster Nachbarn aus der Streukurve

Das 1. Maximum der Streuintensitätskurven einatomiger Flüssigkeiten ist asymmetrisch (s. Abb. 5 und Abb. 8). Wir geben im folgenden eine mögliche Deutung dieses Streuverhaltens.

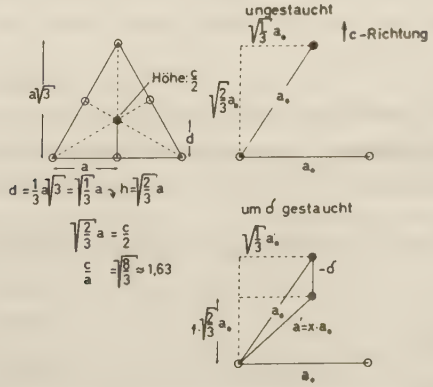
Die Atomanordnung in einatomigen Flüssigkeiten wird heute oft durch eine gestörte dichteste Kugelpackung beschrieben. Die Voraussetzung bilden kugelförmig gedachte, gleich große Atome. Wir stellen zuerst eine ebene Kugelpackung her (Zentralatom und jeweils sechs Nachbarn) und stapeln dann solche Schichten übereinander. Dabei sollen die Kugeln der oberen Schicht immer über Lücken der Schicht darunter liegen. Wir erhalten Packungen gleich großer Kugeln (dichteste Kugelpackung). Jede Kugel hat 12 Nachbarn. Die Raumerfüllung beträgt 74 %.

Es gibt nun für die Schichten unendlich viele Stapelvarianten. Wir greifen uns zwei Beispiele heraus:

a) Stapelfolge ABAB...., d.h. die 3. Schicht liegt wieder über der 1. Schicht. Da eine hexagonale Symmetrie vorliegt, nennt man sie hexagonale Kugelpackung.

b) Stapelfolge ABCABC....., d.h. die 4. Schicht liegt wieder über der 1. Schicht. Man nennt sie die kubisch dichteste Kugelpackung. Das kfz-Gitter kann man sich in 1.1.1-Richtung nach dieser Gesetzmäßigkeit aufgebaut vorstellen. Das kfz-Gitter entspricht der kubisch dichtesten Packung.

Die ideale dichteste Packung ist nun so definiert, daß die Kugelabstände innerhalb einer Schicht genau gleich sind den Abständen zwischen benachbarten Atomen verschiedener Schichten. Diese Forderung bedeutet ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Abstand zweier, dreier oder mehrerer Schichten und dem Abstand der Atome einer Schicht. Man erhält z.B. als Verhältnis der Kantenlängen c/a der Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung (s. Abb. 13):



Stauchung einer hexagonal dichtesten Packung in c-Richtung

Abb. 13

Für den Abstand dreier Schichten zum Abstand der Atome in einer Schicht (kubisch dichteste Packung) ergibt sich:

(45) $\sqrt{\frac{2}{3}}\,a = \frac{c}{3} \qquad \frac{c}{a} = \sqrt{6} = 2{,}45$

hexagonal dichteste Packung: $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}63$ (s. Abb. 13). Elemente, die in der hexagonal dichtesten Packung kristallisieren, besitzen meist nicht das ideale c/a-Verhältnis. Die Zellenkante in c-Richtung ist oft kürzer als gefordert, d.h. wir haben es mit einer Stauchung der dichtesten Packung in c-Richtung zu tun. (Be - 1,57; Hf - 1,58; Zr - 1,54) Die Gitter von Zn und Cd dagegen sind in c-Richtung gedehnt (Zn - 1,86; Cd - 1,88). Man kann das rhomboedrische Gitter des festen Hg als längs 111 gestauchtes kfz-Gitter (c-Achse in 111-Richtung) bzw. längs c-Achse gestauchte kubisch dichteste Packung auffassen.

Da die beiden nächsten Abstände im festen Hg bekannt sind, kann man die Stauchung, ausgedrückt durch den Stauchungsfaktor f ($c/a_{exp} = f \cdot c/a_{id}$) berechnen:

Zur Ableitung betrachten wir zwei nächste Nachbarn verschiedener Schichten eines Atoms. Bei der idealen (gestauchten) dichtesten Packung der Atome haben wir folgende Verhältnisse:(s. Abb. 13).

Bei Stauchung in c-Richtung um f erhalten wir:
(s. Abb. 13 rechts unten) (Stauchungsfaktor in Richtung nächster Nachbarn: x).

Beim festen Hg sind die beiden kürzesten Abstände bekannt:

$a_o = 3{,}47$ Å
$a' = 3{,}00$ Å

$a' = x \cdot a_o \qquad x = \frac{a'}{a_o}$

$x = \frac{3{,}00\ Å}{3{,}47\ Å} = 0{,}865$

Wie hängen f und x zusammen?

Es ist (s. Abb. 13):

$$a'^2 = x^2 \cdot a_o^2 = f^2 \cdot \frac{2}{3} a_o^2 + \frac{1}{3} a_o^2$$

$$x^2 = \frac{1}{3}(2f^2 + 1)$$

(46) $$x = \sqrt{\frac{2f^2 + 1}{3}} \quad \text{und} \quad 3x^2 = 2f^2 + 1$$

(47) $$f = \sqrt{\frac{3x^2 - 1}{2}}$$

Für festes Hg folgt daraus:

$$f = \sqrt{\frac{2{,}25 - 1}{2}} = \sqrt{0{,}625} = 0{,}79$$

(48) $$\frac{c}{a}_{exp} = f \cdot \frac{c}{a}_{id} = 0{,}79 \cdot 2{,}45 = 1{,}94$$

Das feste Hg hat ein rhomboedrisches Gitter. Es kann also als kubisch dichteste Packung mit c/a = 1,94 betrachtet werden.

Transformieren wir das Gitter in den reziproken Raum, muß die Stauchung in einer Dehnung des reziproken Gitters in der entsprechenden Richtung zum Ausdruck kommen. Ist im reziproken Raum der Gitterpunkt weiter vom Ursprung entfernt, ist der Reflex zu größeren Streuwinkeln verschoben. Aus der Verschiebung bzw. auch Aufspaltung von Reflexen können wir also auf die Dehnung des Gitters im reziproken Raum schließen.

Damit erhalten wir mit

$$\text{Dehnungsfaktor}_{\text{rezipr. R.}} = \text{Stauchungsfaktor}_{\text{phys. R.}}$$

die Stauchung des Gitters im physikalischen Raum.

Um also aus der Verschiebung von Reflexen im reziproken Raum auf die Stauchung des Gitters im physikalischen Raum zu schließen, benötigen wir das zum kfz-Gitter reziproke Gitter. Die Transformation führt zu den Translationsvektoren des krz-Gitters [52] .

Wir betrachten nun dieses Gitter im reziproken Raum (Abb. 14).

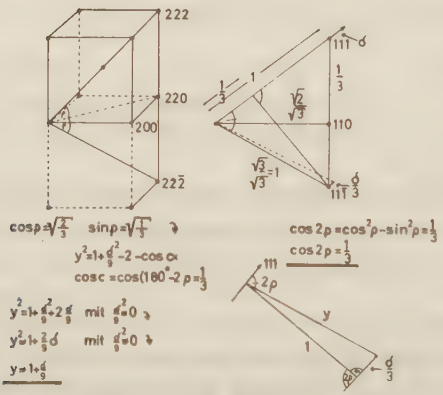


Abb. 14

Ist dieses Gitter nicht gedehnt, befinden sich die ~~Atome~~ Gitterpunkte bei 1.1.1, 1.1$\bar{1}$, 1.$\bar{1}$1, $\bar{1}$1.1 (und entsprechend $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ usw.) gleich weit vom Ursprung und liefern den gleichen Reflex.

Ändert sich ihr Abstand vom Ursprung gleichartig, verschiebt sich dieser Reflex. Ist die Änderung der Lage unterschiedlich, spaltet der Reflex anteilmäßig auf,

Bei einer Verschiebung des reziproken Gitterpunktes bei 111 in die 111-Richtung (c-Richtung der dichtesten Kugelpackung) verschiebt sich der Gitterpunkt bei $11\bar{1}$ (und entsprechend die bei $1\bar{1}1$ und $\bar{1}11$) um $\sigma \cdot \cos 2\varphi$ (s. Abb. 14) (Projektion von $11\bar{1}$ auf 111), d.h. um $\sigma/3$.

Die neue Entfernung des Gitterpunktes bei $11\bar{1}$ vom Ursprung erhält man mittels Kosinussatz : (s. Abb. 14).
Der Abstand vom Ursprung, der für die Reflexlage verantwortlich ist, ändert sich

beim Gitterpunkt 111 : $1 \longrightarrow 1 + \sigma$ $\quad (\sqrt{3} \longrightarrow 1)$

bei den Gitterpunkten $11\bar{1}$, $1\bar{1}1$, $\bar{1}11$: $1 \longrightarrow 1 + \frac{\sigma}{9}$

d.h. der Reflex spaltet im Verhältnis 3:1 auf, $\frac{1}{4}$ der Intensität liegt bei merklich größeren b-Werten (Asymmetrie des 1. Peak).

Für das Verhältnis der Reflexlagen muß gelten:

$$(49) \qquad \frac{111}{11\bar{1}} = \frac{1+\sigma}{1+\frac{\sigma}{9}}$$

Wir können also die Dehnung im reziproken Raum und damit die Stauchung des Gitters im physikalischen Raum aus der Reflexlage, d.h. direkt aus der Intensitätskurve bestimmen.

Liegt eine solche Stauchung der dichtesten Kugelpackung in c-Richtung vor, spaltet der Abstand nächster Nachbarn auf. Wir erhalten zwei unterschiedliche Abstände für nächste Nachbarn.

$$(50) \qquad r_I = x \cdot r_{II} \qquad (r_I < r_{II})$$

Störend könnte bei dieser Reflexaufspaltung (111, $11\bar{1}$) der reziproke Gitterpunkt bei 2 0 0 wirken. Er hat im idealen (ungestauchten) Gitter den Abstand $1{,}15 = \frac{2}{\sqrt{3}}$ vom Ursprung (bei Normierung Abstand Ursprung zum 111 :1).
Wie ändert sich dieser Wert bei einer mittleren Stauchung (s.u.) um $\delta = 0{,}25$?
Die Rechnungen zeigen, daß der neue Abstand Ursprung-Gitterpunkt

$$y = 1{,}15 + 0{,}45\delta = 1{,}26 \quad \text{beträgt.}$$

Der neue Abstand des Punktes bei 111 ist $y = 1 + \delta = 1{,}25$, d.h. die Reflexe (verschobener 111- und verschobener 200-Reflex) fallen im Rahmen unserer Genauigkeit zusammen; sie sind nicht aufzulösen, was sich auch bei der Aufspaltung des 1. Peak in zwei Anteile zeigt (s.u.). Diese Anteile müßten unter Berücksichtigung der entsprechenden Strukturfaktoren gleiches Gewicht haben. In unseren Streukurven machen jedoch nur ca. 30 % den asymmetrischen Anteil aus; ein Hinweis darauf, daß die gestauchte bzw. gedehnte dichteste Packung nur noch zu einem Teil oberhalb von T_s vorhanden ist (s. auch Kap. 9 S. 83).

Wir wollen nun unsere Methode am Beispiel des festen Hg, bei dem sowohl die Reflexlagen als auch die beiden nächsten Abstände bekannt sind, testen:

$$(51) \qquad \frac{1+\delta}{1+\frac{\delta}{9}} \approx 1 + \frac{8}{9}\delta = \frac{\frac{\sin\vartheta}{\lambda}_{111}}{\frac{\sin\vartheta}{\lambda}_{11\bar{1}}} = \frac{0{,}223}{0{,}182} = 1{,}225$$

$$\frac{8}{9}\delta = 0{,}225$$

$$\delta = 0{,}25$$

d.h. im Fourier-Raum wird eine Strecke der Länge 1 in 111_{krz}-Richtung auf 1,25 gedehnt. (Faktor der Dehnung: $F = 1{,}25$). Um diesen Faktor wird eine Strecke im physikalischen Raum (111_{kfz}) gestaucht.

Ist der Abstand nächster Nachbarn in a- und "c"-Richtung 1, so beträgt die Länge der Strecke zwischen zwei Schichten in c-Richtung $\sqrt{\frac{2}{3}} = 0{,}815$. Diese Strecke wird also um den Faktor F = 1,25 gestaucht ($f = \frac{1}{F} = 0{,}8$). ↷

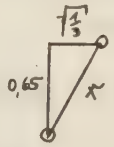
$$0{,}815 \cdot 0{,}8 = 0{,}65$$

Wie groß ist jetzt der Abstand nächster Nachbarn verschiedener Schichten (vorher 1)?

(52) $\quad x^2 = \frac{1}{3} + 0{,}65^2 = 0{,}33 + 0{,}42$

$\quad x^2 = 0{,}75$

$\quad x = 0{,}865$



Der Stauchungsfaktor in Richtung nächster Nachbarn beträgt x = 0,865.

Jetzt soll aus dem um $\frac{\delta}{9}$ verschobenen $11\bar{1}$-Reflex der kürzeste Abstand im festen Hg bestimmt werden:

$$11\bar{1}: \quad \frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}182\ \text{Å}^{-1} = \frac{\sin\vartheta'}{\lambda} + \frac{\delta'}{9}$$

Es war $\quad \delta = 0{,}25 \quad$ (auf 1 bezogen)

↷ $\quad \delta' = 0{,}045 \quad$ (auf 0,182 bezogen)

$\quad \frac{\delta'}{9} = 0{,}005$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = (0{,}182 - 0{,}005)\text{Å}^{-1} = 0{,}177\ \text{Å}^{-1}$$

Für kubische Gitter gilt:

(53) $$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left[h^2 + k^2 + l^2\right]$$

$$a = 4{,}89\ \text{Å}$$

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = r_{II} = 3{,}47\ \text{Å}$$

$r_I = 0{,}865 \cdot r_{II} = 3{,}00$ Å , d.h. wir erhalten nach unserer Methode genau die kürzesten Abstände im festen Hg.

Anwendung auf flüssiges Hg:

Spaltet man den 1. Peak der Streukurve I_{kn}/f^2 [66] in zwei symmetrische Anteile auf (s. Abb. 15) und ordnet ihnen die Reflexe $11\bar{1}$ und 111 zu, so erhält man für die Winkellagen

$$11\bar{1} : \frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0{,}181 \text{ Å}^{-1} \quad (\vartheta_1 = 7^\circ 22')$$

$$111 : \frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0{,}216 \text{ Å}^{-1} \quad (\vartheta_2 = 8^\circ 50').$$

Mit unserer Methode folgt daraus: $\sigma = 0{,}22$
$F = 1{,}22$
$f = 0{,}82$
$x = 0{,}885$

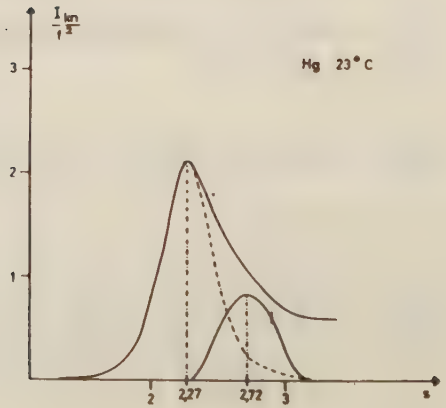


Abb. 15

$1\bar{1}1$: $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}181\ \text{Å}^{-1} = \frac{\sin\vartheta'}{\lambda} + \frac{\delta'}{9}$

$\delta' = 0{,}039$ (auf 0,181 bezogen)

$\frac{\delta'}{9} = 0{,}004$

$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}177\ \text{Å}^{-1}$

mit kubischem Gitter:

$a = 4{,}89$ Å

$r_{II} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 3{,}47$ Å ($Hg_{kristall}$: $r_{II} = 3{,}47$ Å)

$r_I = x \cdot r_{II} = 0{,}885 \cdot 3{,}47$ Å $= 3{,}07$ Å ($Hg_{kristall}$: $r_I = 3{,}00$ Å)

Die radiale Atomverteilungskurve (AVK) zeigt bei Trennung des 1. Maximums in zwei symmetrische Teile einen kürzesten Abstand bei $r_I = 3{,}05$ Å und einen weiteren bei $r_{II} = 3{,}42$ Å (s. Abb. 17).

Die Analyse mittels der neuen Hg-Kurve (s. 7.2.) ergibt folgende Werte (Abb. 16).

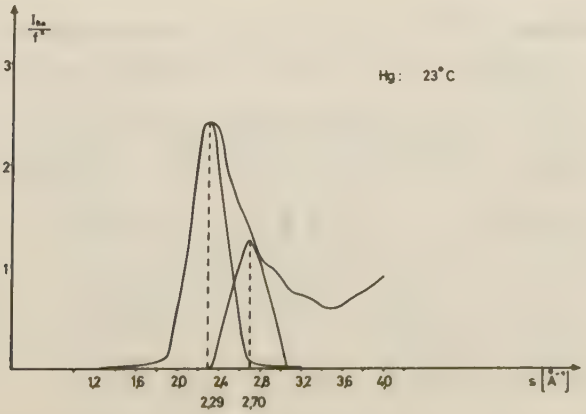


Abb. 16

$$1 + \frac{8}{9}f = \frac{0{,}215}{0{,}182} = 1{,}18$$

$$\frac{8}{9}f = 0{,}18$$

$$f = 0{,}20 \rightsquigarrow F = 1{,}20 \rightsquigarrow f = 0{,}83$$

$$0{,}815 \cdot 0{,}83 = 0{,}677$$

$$x^2 = 0{,}33 + 0{,}46$$
$$x^2 = 0{,}79$$
$$x = 0{,}89$$

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}182\ \text{Å}^{-1} = \frac{\sin\vartheta'}{\lambda} + \frac{f'}{9}$$

$$f' = 0{,}036$$
$$\frac{f'}{9} = 0{,}004$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = (0{,}182 - 0{,}004)\text{Å}^{-1}$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}178\ \text{Å}^{-1}$$

$$\left(\frac{\sin\vartheta'}{\lambda}\right)^2 = \frac{3}{4a^2}$$

$$\frac{0{,}0317 \cdot 4}{3} = \frac{1}{a^2}$$

$$a^2 = 23{,}6$$
$$a = 4{,}86\ \text{Å}$$

$$r_{II} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 3{,}44\ \text{Å}$$

$$r_I = 3{,}44\ \text{Å} \cdot 0{,}89 = 3{,}06\ \text{Å}$$

Die Berechnung unter Benutzung der von C.N.J. Wagner gemessenen Hg-Kurve [32] ergibt:

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}182\,\text{Å}^{-1} \qquad \frac{\sin\vartheta}{\lambda}_{NM} = 0{,}213\,\text{Å}^{-1}$$

$$\frac{0{,}213}{0{,}182} = 1{,}17$$

$$\rightsquigarrow \quad \delta = 0{,}19$$
$$\rightsquigarrow \quad F = 1{,}19$$
$$\rightsquigarrow \quad f = 0{,}84$$

$$0{,}815 \cdot 0{,}84 = 0{,}685$$

$$x^2 = 0{,}33 + 0{,}47$$
$$x^2 = 0{,}80$$
$$x = 0{,}893$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}182 - \frac{\delta'}{g} \qquad \frac{\delta'}{g} = 0{,}004$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}178\ \text{Å}^{-1}$$

$$\rightsquigarrow \qquad r_{II} = 3{,}44\ \text{Å}$$
$$r_I = 3{,}07\ \text{Å}$$

d.h. die Ergebnisse stimmen gut mit denen aus unseren Streukurven erhaltenen überein.

Wir können r_{II} auch entsprechend aus dem um $\delta' = 0{,}039$ verschobenen 111-Reflex berechnen:

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}216\ \text{Å}^{-1} \qquad \delta' = 0{,}039$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}177\ \text{Å}^{-1} \quad \text{(s.o.)}$$

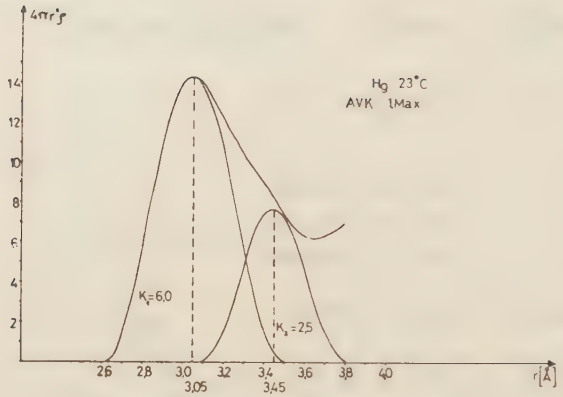


Abb. 17

Einen weiteren Beweis dafür, daß auch im flüssigen Hg Bereiche mit der (gestörten) Gitterstruktur des festen Zustandes vorkommen, bringt die folgende Betrachtung: Bei der Aufnahme der Streukurven von Flüssigkeiten ist die Lage des (relativ scharfen) 1. Peak der genaueste zu bestimmende Wert. Man kann diesem 1. Peak den jeweils 1. Reflex des anzunehmenden Gitters zuordnen und daraus die Kantenlänge der Elementarzelle und damit den kürzesten vorkommenden Abstand berechnen.
Die Annahme einer kubisch dichtesten Packung, einer hexagonal dichtesten Packung und eines krz-Gitters ohne Stauchung führen zu einem kürzesten Abstand von $r_I \approx 3{,}4$ Å. Die AVK zeigt dagegen deutlich den kürzesten Abstand bei $r_I = 3{,}05$ Å. Dieser Abstand läßt sich nur unter der Annahme eines rhomboedrischen Gitters (wie Festkörper) berechnen. (1. Peak : 1 0 0-Reflex rhomboedrisch indiziert führt zu $r_I = 3{,}05$ Å.) Dieses Gitter entspricht dem gestauchten festen Gitter.

Wir haben diesen Abstand der Asymmetrie des 1. Peak zugeschrieben. Transformieren wir die Streukurve einmal mit asymmetrischem Anteil und einmal ohne (Spiegelung des linken Astes) in den physikalischen Raum und bilden die Differenz $\overline{\Pi}r(\varrho - \varrho_0)$, so liegt das Maximum richtig bei r = 3,05 Å (s. Abb. 18).

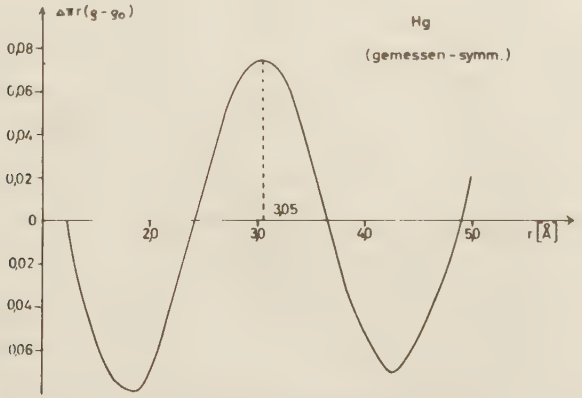


Abb. 18

Auch die Differenzbildung der Atomverteilungskurven zeigt die maximale Abweichung in diesem Bereich (s. Abb. 19).

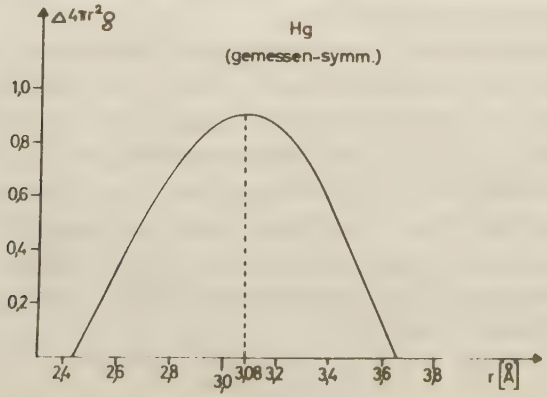


Abb. 19

Die Transformation eines Peak bei s = 2,27 $\mathring{A}^{-1}$ (entsprechend $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ = 0,181 $\mathring{A}^{-1}$) liefert im physikalischen Raum das Maximum bei 3,48 Å. Wir können weiterhin die Streuintensitätskurve schon bei s_o = 2,7 $\mathring{A}^{-1}$ abbrechen. Die durch Fourier-Transformation entstehende AVK hat ihr Maximum bei r ≈ 3,6 Å, nicht wie die der AVK der gesamten i(s)-Kurve bei ca. 3 Å (s. Abb. 20).

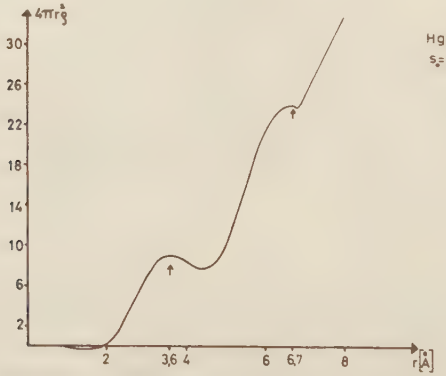


Abb. 20

Wir wollen als nächstes die Methode auf die Streukurve des flüssigen Zn anwenden.
Zn kristallisiert in der hexagonal dichtesten Packung mit einem c/a-Verhältnis von 1,86, d.h. es ist in der Richtung der c-Achse gedehnt. Lägen in der Flüssigkeit zumindest zum Teil entsprechende Verhältnisse vor, müßte das reziproke Gitter gestaucht sein, und der Reflex wiederum aufspalten, allerdings jetzt zu kleineren b-Werten. Das Experiment zeigt tatsächlich diesen Effekt;
(s. Streukurven von Gamertsfelder (Abb. 21) und von C.N.J. Wagner (Abb. 22).

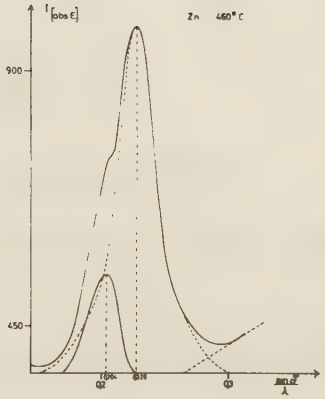


Abb. 21

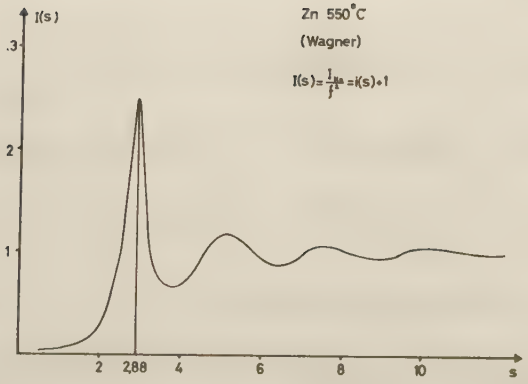


Abb. 22

Die Anwendung unserer Methode führt im 1. Fall (Streukurve nach Gamertsfelder) zu einem

$$\sigma = -0{,}12 \quad \text{(Stauchung im reziproken Gitter)}$$
$$\rightsquigarrow \quad F = 0{,}88$$
$$\rightsquigarrow \quad f = 1{,}14$$
$$\rightsquigarrow \quad x = 1{,}10 \quad \text{(Stauchungsfaktor in Richtung nächster Nachbarn).}$$

Es waren dabei

$$111: \quad \frac{\sin\vartheta}{\lambda}_1 = 0{,}204 \text{ Å}^{-1}$$

$$1\bar{1}\bar{1}: \quad \frac{\sin\vartheta}{\lambda}_2 = 0{,}228 \text{ Å}^{-1}$$

Das zu verwendende σ ist dann

$$\sigma' = -0{,}027$$

$$\frac{\sigma'}{9} = -0{,}003$$

$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}228 + 0{,}003 = 0{,}231 \text{ Å}^{-1}$$

In die entsprechenden Formeln für ein kubisches Gitter eingesetzt:

$$\rightsquigarrow \quad a = 3{,}74 \text{ Å}$$

$$r_I = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2{,}65 \text{ Å} \qquad r_{II} = r_I \cdot 1{,}10 = 2{,}92 \text{ Å}$$

(Zn_{fest}: $r_I = 2{,}66$ Å) (Zn_{fest}: $r_{II} = 2{,}91$ Å)

Mit dem 111-Reflex folgt daraus

$$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}204 \text{ Å}^{-1} \qquad \sigma = -0{,}12$$
$$\sigma' = -0{,}027$$
$$\frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}204 + 0{,}027 = 0{,}231 \text{ Å} \quad \text{(s.o.)}$$

Die Berechnung mittels zweier Streukurven von Zn bei 450°C und 550°C von C.N.J. Wagner [63] führt zu:

a) 450°C	b) 550°C
$\sigma = -0{,}135$	$\sigma = -0{,}128$
$F = 0{,}865$	$F = 0{,}872$
$f = 1{,}156$	$f = 1{,}145$
$x = 1{,}107$	$x = 1{,}10$

mit

$111 : \frac{\sin\vartheta}{\lambda}_1 = 0{,}202$ Å^{-1}	$111 : \frac{\sin\vartheta}{\lambda}_1 = 0{,}204$ Å^{-1}
$11\bar{1} : \frac{\sin\vartheta}{\lambda}_2 = 0{,}229$ Å^{-1}	$11\bar{1} : \frac{\sin\vartheta}{\lambda}_2 = 0{,}229$ Å^{-1}
$\rightsquigarrow \quad \frac{\sigma'}{9} = -0{,}003$	$\rightsquigarrow \quad \frac{\sigma'}{9} = -0{,}003$
$\rightsquigarrow \quad \frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}232$ Å^{-1}	$\rightsquigarrow \quad \frac{\sin\vartheta'}{\lambda} = 0{,}232$ Å^{-1}

Wir erhalten damit für die Kantenlänge der Elementarzelle a und die Abstände nächster Nachbarn r_I und r_{II} folgende Werte:

a) 450°C	b) 550°C
$a = 3{,}72$ Å	$a = 3{,}73$ Å
$r_I = 2{,}64$ Å	$r_I = 2{,}65$ Å
$r_{II} = 2{,}92$ Å	$r_{II} = 2{,}90$ Å

d.h. auch bei Analyse der Streukurven von C.N.J. Wagner mittels unserer Methode gelangen wir zu Werten für die Abstände nächster Nachbarn in flüssigem Zn, die mit denen der festen Phase korrespondieren.

Cd kristallisiert wie Zn in der hexagonal dichtesten Packung mit c/a = 1,88. Auch hier müßte demnach der 1. Peak der Streukurve asymmetrisch im Sinne einer stärkeren Streuung bei kleineren Winkeln sein. Das Experiment [64] zeigt die geforderte Asymmetrie (Abb. 23).

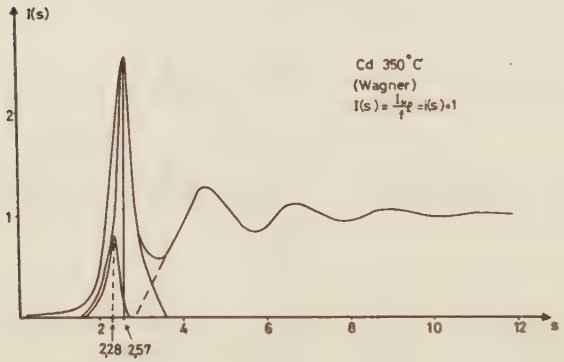


Abb. 23

Unsere Methode führt zu

r_I = 2,96 Å r_{II} = 3,26 Å

$r_{I\ fest}$ = 2,97 Å $r_{II\ fest}$ = 3,29 Å

Auch bei Zn und Cd können wir uns an die entsprechenden Stellen im Fourier-Raum Peaks legen und diese in den physikalischen Raum transformieren:

1. Zn:

Die Fourier-Transformierte eines Peaks bei s = 2,90 $Å^{-1}$ (1. Peak) hat ein Maximum bei r = 2,70 Å (Abb. 24).

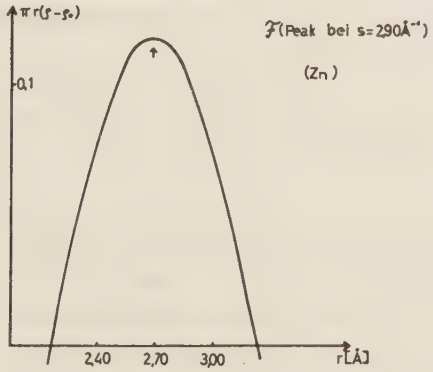


Abb. 24

Die Fourier-Transformierte eines Peaks bei s = 2,55 $Å^{-1}$ (asymmetrischer Anteil des 1. Peaks) hat ein Maximum bei r = 3,05 Å (Abb. 25). Diese Werte korrespondieren in Näherung mit den von uns aus der Streukurve berechneten Abständen nächster Nachbarn im flüssigen Zn.

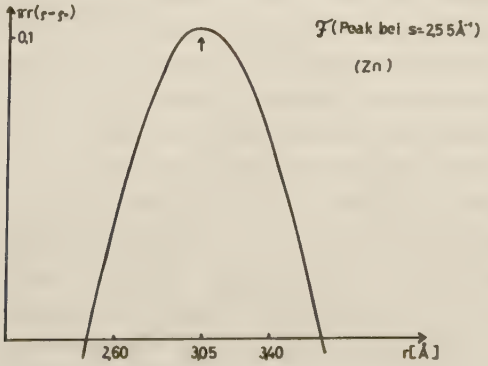


Abb. 25

2. Cd:

Hier liefert die Fourier-Transformierte eines Peaks bei $s = 2{,}60\ \text{Å}^{-1}$ (1. Peak) den Abstand bei $r = 3{,}02$ Å (Abb. 26) und die Fourier-Transformierte des Peaks bei $s = 2{,}30\ \text{Å}^{-1}$ (asymmetrischer Anteil des 1. Peaks)(Abb. 27) den Abstand bei $r = 3{,}40$ Å in grober Übereinstimmung mit den von uns ermittelten Werten. Wichtig ist hierbei insbesondere die Zuordnung der Reflexe zu Abständen im physikalischen Raum, die man sich in dieser Art näherungsweise herstellen kann.

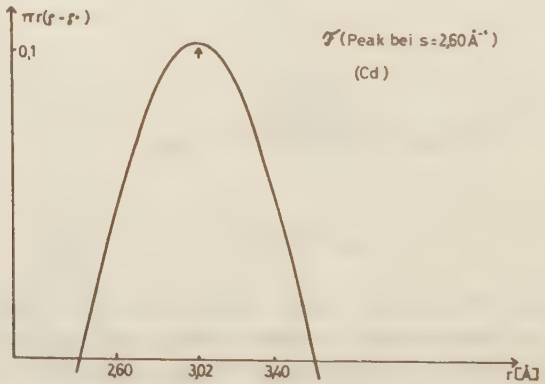


Abb. 26

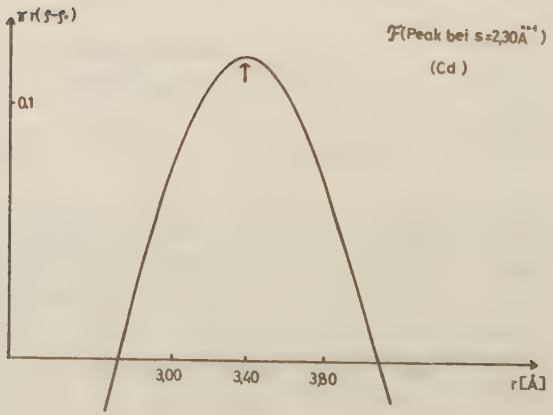


Abb. 27

Wir erhalten somit für unsere Beispiele

a) Hg (im physikalischen Raum gestauchte dichteste Packung)

b) Zn (im physikalischen Raum gedehnte dichteste Packung)

c) Cd (im physikalischen Raum gedehnte dichteste Packung)

aus der Diskussion der Streuintensitätskurve bevorzugte Abstände für die Flüssigkeit, die mit Festkörperabständen korrespondieren.

Die unterschiedlichen Bindungsstärken und daraus resultierende unterschiedliche Bindungslängen in verschiedenen Richtungen sind auch in der Flüssigkeit vorhanden und führen zu entsprechenden Abständen nächster Nachbarn [54] .

Wie weit allerdings die Ordnung in Raum und Zeit reicht, kann hier nicht entschieden werden. Räumlich reicht sie wahrscheinlich nur über einige Abstände mit einem hohen Prozentsatz an Fehlstellen, da sonst die kristallinen Reflexe deutlicher auftreten müßten.

Beispiel:

Hg_{fest} : Koordinationszahl $r_I = 6$, $r_{II} = 6$

$Hg_{flüss.}$: Koordinationszahl $r_I \approx 5$, $r_{II} \approx 3$

(Siehe auch Kap. 9 S. 84)

Unsere Berechnungen wurden bisher mit dem längs 111-gestauchten kfz-Gitter, d.h. mit einem rhomboedrischen Gitter durchgeführt.Es ergaben sich für die Abstände nächster Nachbarn bei Hg, Zn und Cd Abstände des korrespondierenden Festkörpergitters. Zn und Cd kristallisieren jedoch im Gegensatz zu Hg nicht in einem gestauchten kfz-Gitter, sondern in einer gedehnten hexagonal dichtesten Packung.
Die Schichtenfolge ist hier nicht ABCABC..., sondern ABAB.. .
Der Unterschied liegt allerdings damit nicht bei nächsten Nachbarn, sondern erst in der 3. Schicht.

Es liegt nun nahe zu fragen, ob man den asymmetrischen Anteil des 1. Peak der Streukurve von Zn und Cd mit einem Kristallgitterreflex der gedachten hexagonal dichtesten Packung identifizieren kann.

Beim festen Zn mit dem c/a-Verhältnis 1,86 liegt der 0002-Reflex bei hexagonaler Indizierung bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}205\ \text{Å}^{-1}$. Der Mittelwert der Maxima der von uns abgespaltenen asymmetrischen Anteile der 1. Peaks der Streukurven von C.N.J. Wagner (s.o.) liegt auch genau bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}205\ \text{Å}^{-1}$. Die Übereinstimmung in dieser Genauigkeit ist allerdings zufällig, da die Trennung des 1. Peak in symmetrischen und asymmetrischen Anteil mit einem Fehler behaftet ist.

Beim Cd ($c/a_{fest} = 1{,}89$) liegt der 0002-Reflex bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}178\ \text{Å}^{-1}$. Die untersuchte Kurve von C.N.J. Wagner liefert $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}181\ \text{Å}^{-1}$. Man kann überhaupt, wie schon H. Hendus [74] vorgeschlagen hat, Übereinstimmung zwischen dem asymmetrischen Anteil des 1. Peaks und der Lage von Festkörperreflexen feststellen (s. Tab. 12).

Wir haben die Streuintensitätskurve von flüssigem Ga (in unterkühltem Zustand) gemessen, da sich hier das Nebenmaximum (die Asymmetrie des 1. Peaks) besonders deutlich bemerkbar macht (s. Abb. 8).

Nach unseren bisherigen Ergebnissen ist nun zu vermuten, daß auch hier der abgespaltene Anteil des 1. Peaks mit einem Festkörperreflex korrespondiert. Der 113-Reflex des rhombischen Ga (eigener Typ) liegt bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}251\ \text{Å}^{-1}$, in Übereinstimmung mit unserem asymmetrischen Anteil.

Man kann auch versuchen, den asymmetrischen Anteil des 1. Peaks in zwei Nebenpeaks aufzuspalten (Abb. 28). Die Maxima liegen bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}226\ \text{Å}^{-1}$ und $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}250\ \text{Å}^{-1}$. Die Kristallreflexe befinden sich bei (2 0 0): $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}221\ \text{Å}^{-1}$ und (1 1 3) (s.o.) bei $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}251\ \text{Å}^{-1}$. Beide Nebenmaxima sind in der Streukurve schwach zu erkennen.

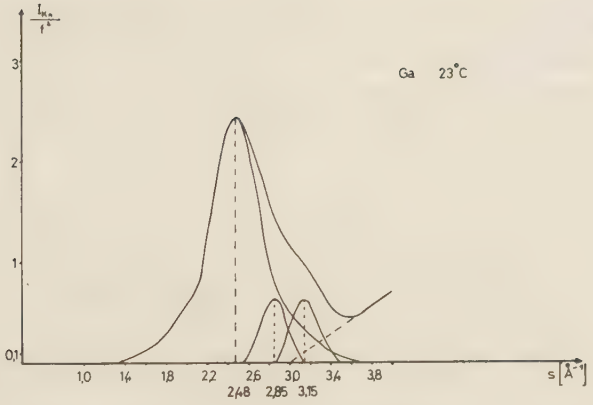


Abb. 28

Als weiteren Beweis können wir hier ebenfalls an die entsprechenden Stellen Peaks legen und diese fouriertransformieren, um zu erkennen, welchen Abständen im physikalischen Raum sie entsprechen.

Ein Peak bei s = 2,45 $Å^{-1}$ (Hauptmaximum) liefert einen Abstand bei ca. 3,20 Å (Abb. 29).

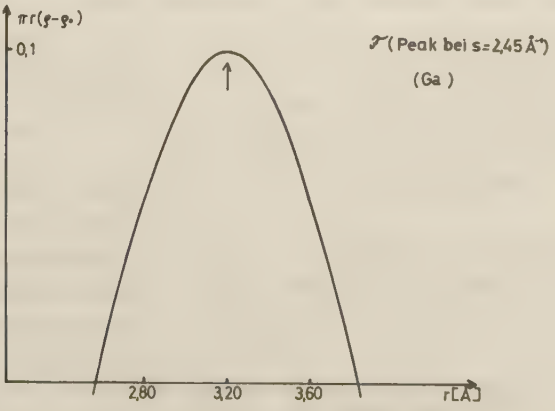


Abb. 29

Ein Peak bei s = 3,15 $Å^{-1}$ (asymmetrischer Teil) ergibt einen Abstand bei r = 2,50 Å, d.h. einen Abstand, der in der Nähe des kürzesten Abstandes des kristallinen Ga (r = 2,44 Å) liegt (Abb. 30).

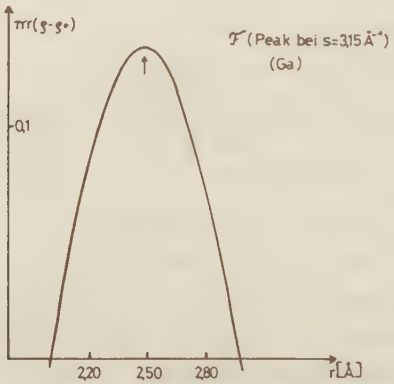


Abb. 30

Wir können nach Keesom [51] den mittleren Abstand nächster Nachbarn der Atome aus der Dichte bestimmen: Zu diesem Zweck ermitteln wir unter Annahme einer dichtesten Packung die Masse der Elementarzelle (hier für die einfache Berechnung: kfz-Gitter) :

(54) a) $M = \varrho \cdot a_o^3$

(55) b) $M = N \cdot A \cdot m_H$

ϱ - Dichte $[g/cm^3]$
a_o - Kantenlänge der Zelle [Å]
N - Zahl der Bausteine pro Elementarzelle
A - Atomgewicht
m_H - Masse des H-Atoms

(56) $\varrho \cdot a_o^3 = N \cdot A \cdot m_H$

Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter (kubisch dichteste Packung) folgt:

(kürzester Abstand: $a = \frac{a_o}{\sqrt{2}}$)

(57) $$\rho \cdot 2\sqrt{2} \cdot a^3 = N \cdot A \cdot m_H$$

(58) $$a = \sqrt[3]{\frac{N \cdot m_H}{2\sqrt{2}}} \cdot \sqrt[3]{\frac{A}{\rho}}$$

für das kfz-Gitter gilt $N = 4$ ⇝

(59) $$a = 1{,}33 \sqrt[3]{\frac{A}{\rho}} \quad [\text{Å}]$$

Wir erhalten nach Keesom für den kürzesten Abstand $\overline{r}_k$:

Hg : $\overline{r}_k = 3{,}26$ Å	bei uns war : $\overline{r} = 3{,}25$ Å	
Zn : $\overline{r}_k = 2{,}83$ Å	$\overline{r} = 2{,}79$ Å	
Cd : $\overline{r}_k = 3{,}18$ Å	$\overline{r} = 3{,}11$ Å	

Unsere mittleren Abstände müssen systematisch etwas zu klein sein, da auftretende größere Abstände z.B. über "Korngrenzen" (interpartikuläre Abstände des parakristallinen Strukturmodells) nicht berücksichtigt werden.

Aus der makroskopischen Dichte unter der Annahme einer kubisch dichtesten Packung folgt bei flüssigem Hg für den Abstand nächster Nachbarn $r_k = 3{,}26$ Å. Daraus ergibt sich die Kantenlänge der Elementarzelle zu $a_k = 4{,}6$ Å und das Volumen der Elementarzelle $V_k = 97{,}3$ Å^3.

Rechnen wir nun das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle mit dem durch die AVK gegebenen kürzesten im flüssigen Hg auftretenden Abstand $r_R = 3{,}05$ Å aus, so erhalten wir mit

(60) $$V_R = r_R^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}$$

unter Verwendung des Ergebnisses unserer Berechnungen aus der Streuintensitätskurve $\cos\alpha \approx \frac{1}{3}$ (Stauchung entspricht der des festen Hg)

$$\sim \quad V_R = 3{,}05^3 \sqrt{1 - \frac{1}{3} + \frac{2}{27}}$$

$$V_R = 28{,}4 \sqrt{\frac{20}{27}} = 28{,}4 \cdot 0{,}86 = 24{,}4 \text{ Å}^3 .$$

Das Volumen des Rhomboeders mit gleicher Entfernung des bei 1.1.1. befindlichen Atoms beträgt den 4. Teil des entsprechenden Würfels:

$$4\ V_R = 97{,}6 \text{ Å}^3 .$$

Es war $V_k = 97{,}3 \text{ Å}^3$.

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

8.3. Diskussion der Ergebnisse

Aus unserer Analyse der Streuintensitätskurven einatomiger Flüssigkeiten folgt für Teilbereiche die (gestörte) Struktur des festen Zustandes.

Bei flüssigem Hg, Zn, Cd und Ga weist die Asymmetrie des 1. Peaks der Streukurve eindeutig auf das Vorhandensein von Abständen hin, die für das jeweilige Kristallgitter charakteristisch sind.

Die c h e m i s c h e Verwandtschaft von Zn, Cd und Hg wird im periodischen System der Elemente deutlich. Diese Elemente bilden zusammen die zweite Nebengruppe (Zinkgruppe). Die Metalle dieser Gruppe zeichnen sich z.B. durch niedrige Schmelz- und Siedepunkte aus. Enge Verwandtschaft besteht zwischen Zn und Cd. Sie ist im s t r u k t u r e l l e n Bereich nicht nur in der festen Phase, sondern nach unseren Berechnungen auch im flüssigen Zustand vorhanden.

Wir müssen an dieser Stelle jedoch deutlich sagen, daß wir aus dem Streubild nur die Abstände nächster Nachbarn berechnen. Wir können also nicht zwischen ABAB.. (hexagonal dichteste) und ABCABC... (kubisch dichteste Packung) unterscheiden. Sicher ist nur, daß zu einem Teil gestauchte dichteste Packungen vorliegen. Da die Stauchung der des Festkörpers entspricht, ist es naheliegend, eine solche (hier allerdings stark gestörte) Struktur anzunehmen.

In diese Richtung deuten auch die Ergebnisse von Hosemann und Lemm [45] [47]. Sie konnten die radiale Atomverteilung von Elementen, die in dichtester Packung kristallisieren, unter der Annahme thermisch und parakristallin gestörter hexagonal dichtester Kugelpackung mit Stapelfehlern (Anteile des kfz-Gitters des Festkörpers) berechnen.

Hendus [37] (s.o.) führte die Übereinstimmung zwischen asymmetrischem Anteil und Festkörperreflexen auf Reste homöopolarer Bindung zurück. Die Änderung der Bindung am Schmelzpunkt (größere Leitfähigkeit, anomale Dichteänderung, höhere Koordinationszahl bei Ga, Ge, Bi) ist nicht vollständig.

Auch Krebs und Mitarbeiter [56] kommen zu dem Schluß, daß z.B. in flüssigem Sn bei 450°C die Nahordnung mit der des Kristalls Ähnlichkeit zeigt:

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse (Hybridisierung von s- und p-Eigenfunktionen der bindenden Elektronen) sind auch in der Flüssigkeit vorhanden und führen zur Aufspaltung des Abstandes nächster Nachbarn.

Einen weiteren Hinweis in diese Richtung findet man durch die Betrachtung des 1. Peaks der Streukurven verschiedener Elemente (Abb. 31). Man kann zwei Gruppen unterscheiden:

1) Die Elemente Hg, Zn, Ga, Sn, Ge, Bi und Sb haben in festem Zustand unterschiedliche Abstände für die nächsten Nachbarn eines Atoms; hier ist der 1. Peak der Streukurve der Flüssigkeit stark asymmetrisch (as).

2) Die Elemente Ag, Au, Al Pb, Cu und Fe kristallisieren in dichtester Packung (kfz-Gitter). Die Atome haben, da die Gitter nicht gestaucht oder gedehnt sind, 12 nächste Nachbarn bei einem definierten Abstand. Der 1. Peak der Streukurve der Flüssigkeit ist hier fast symmetrisch (s).

	KRISTALL	FLÜSSIGKEIT
	Abstände nächster Nachbarn	Form des 1. Peaks
Element	[Å]	[s oder as]
Hg	3,00, 3,47	as
Zn	2,66, 2,94	as
Ga	2,44, 2,70, 2,73	as
Sn	3,02, 3,15, 3,76	as
Ge	2,43, 3,97	as
Bi	3,10, 3,47	as
Sb	2,89, 3,35	as
Ag	2,88	s
Au	2,88	s
Al	2,86	s
Pb	3,49	s
Cu	2,60	s
Fe	2,60	s

s: fast symmetrisch
as: stark asymmetrisch

Abb. 31

Die bei der unelastischen Streuung von Neutronen erhaltenen Dispersionskurven deuten auch auf eine gewisse Verwandtschaft Kristall - Flüssigkeit. Es wird hier aus der Übereinstimmung der Dispersionskurven des festen und des flüssigen Zustandes auf "kristalline Bereiche" geschlossen. Besonders erwähnenswert sind hier die Ergebnisse von Larsson und Dahlborg an festem und flüssigem Aluminium [17] . Es wurde das inelastische Neutronenspektrum von polykristallinem (630°C) und flüssigem Aluminium (677°C) aufgenommen. Sie zeigen dieselben charakteristischen Eigenschaften. Es gelingt eine gute Anpassung mit dem polykristallinen Modell von Egelstaff [24] und der "extended convolution approximation" nach Singwi [81]. Die geometrische Ordnung um jedes Atom soll ca. 20 Å betragen.

Auch Egelstaff, Cocking und Wignall studierten die Schwingungsfrequenzen der Atome im flüssigen Pb mit langsamen Neutronen [13] [91] und stellten Ähnlichkeit mit denen des Kristalls fest.

Die Berechnung von Pseudo-Potentialen von Heine und Mitarbeitern [35] [2] führt ebenfalls zu der Annahme, daß die Nahordnung in der Flüssigkeit der des Festkörpers weitgehend entspricht: Mittels eines Ausdrucks für den strukturabhängigen Teil der totalen Energie im Pseudo-Potential wird das c/a-Verhältnis bei Zn, Cd und Hg erklärt. Es wird anschließend festgestellt, daß die ungewöhnliche Struktur des flüssigen Hg sowie des festen Hg durch denselben Effekt verursacht wird [89] .

Cornell schließt aus Kernresonanzmessungen auf die Ähnlichkeit der Struktur in der festen und der flüssigen Phase bei Ga und Hg [15] .

Takeuchi und Mitarbeiter [87] untersuchen den asymmetrischen 1. Peak der Streukurve von flüssigem Hg selbst in Abhängigkeit von der Vorgeschichte des bei der Streuung verwendeten Quecksilbers. Sie wollen so strittige Fragen im Verlauf des

1. Peaks klären. Die Streukurven wurden im Temperaturbereich $-35^{\circ}C < \vartheta < +80^{\circ}C$ aufgenommen (Abb. 32). Es zeigte sich, daß die Asymmetrie des 1. Peaks stärker ausgeprägt ist, wenn Hg benutzt wurde, das geschmolzen wurde; schwächer dagegen, wenn für den Versuch aus der Gasphase gewonnenes flüssiges Hg verwendet wurde. Dieser Effekt wurde bei $\vartheta = +50^{\circ}C$ und $\vartheta = +80^{\circ}C$ nicht mehr festgestellt. Die Autoren erklären so die Differenzen der Intensitätskurven verschiedener Veröffentlichungen.

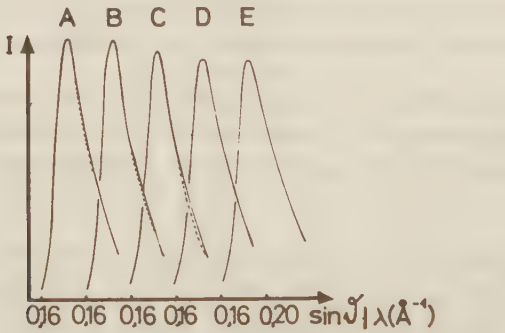


Abb. 32

Entsprechende Unterschiede ergaben auch die Messungen des Viskositätskoeffizienten im Bereich $-40^{\circ}C < \vartheta < +60^{\circ}C$. So hat abgekühltes Hg bei $20^{\circ}C$ eine niedrigere Viskosität als auf $20^{\circ}C$ erhitztes Hg.

Auch diese Ergebnisse stehen mit unserer oben gegebenen Deutung der Asymmetrie des 1. Peaks der Streukurve in Einklang.

Nach Hermsdorf [38] nimmt die deutliche Ausprägung eines Nebenmaximums beim 1. Peak von Sn-Kurven mit steigender Temperatur ab. Wir schließen daraus, daß Überreste des Festkörpergitters zunehmend verschwinden.

Scheil [79] stellt die Abhängigkeit der Keimbildungskonstante A und der Anlaufzeit Z einer Sn-Schmelze bei einer Unterkühlung von 6°C in Abhängigkeit von einer vorangegangenen Überhitzung dar. Die Keimbildungskonstante nimmt mit der Überhitzung ab, und die Zeit, die bis zur Bildung eines wachstumfähigen Keimes benötigt wird, zu. Das Keimbildungsvermögen nimmt also, wie wir es erwarten würden, ab.

B. Predel und I. Arpshofen [67] untersuchten einen Nachschmelzeffekt an hochreinem Ga. Es zeigte sich, daß die Viskosität der aus dem Kristall entstandenen Schmelze anomal hoch ist. Dieser Vorgang ist irreversibel, d.h. beim Abkühlen des Ga wird der Effekt nicht bemerkt. Die Autoren führen ihn auf die Änderung der Bindungs- und Strukturverhältnisse beim Übergang fest - flüssig zurück. Der Abbau der konstanten Bindungsanteile im Kristall bei ϑ_s und der Übergang der Atome in eine dichtere Packung ist nicht vollständig.

9. Analyse der radialen Atomverteilung und Berechnung nach dem parakristallinen Strukturmodell

Flüssiges Hg ist in den letzten 50 Jahren des öfteren mit den Methoden der Streuanalyse untersucht worden. Man stellte es sich als eine Art Modellfall der einatomigen Flüssigkeit vor. Die Autoren gaben für die Struktur in erster Linie eine gestörte hexagonal dichteste Kugelpackung bzw. ein Gemisch von hexagonal mit kubisch dichtester Kugelpackung an [61] [68] [62] [78] [55] . Dann gelangten Boyd und Wakeham [10] zu der Aussage, daß im flüssigen Zustand die stark gestörte Abstandsverteilung des festen rhomboedrischen Hg vorliegt. Ähnliche Ergebnisse veröffentlichten Averbach, Kaplow et al. [50] . Kruh und Mitarbeiter verneinen eine kristallähnliche Atomanordnung [57] . Richter und Breitling treten auch bei flüssigem Hg für ihr oben diskutiertes Modell ein (Doppelstruktur von Kugelmodell und Flächengitter) [70] . Rivlin, Waghorne und Williams [73] interpretieren die Atomverteilungskurve als Ergebnis der Überlagerung zweier unabhängiger Gitter. Sie sehen sie als Überreste fester Modifikationen, des α- und β-Quecksilbers. (α-Quecksilber mit rhomboedrischer Struktur und β-Quecksilber raumzentriert tetragonal, letztere ist eine Tieftemperatur- und Hochdruckmodifikation, stabil nur unterhalb $77^{\circ}K$ bei einem Druck von 4 bis 10 kbar).

Lemm und Peemöller [66] nahmen früher an, daß die radiale Atomverteilung allein durch eine parakristallin und thermisch gestörte hexagonal dichteste Packung wiedergegeben werden kann. Durch genaue Messungen und eingehende Diskussion insbesondere der Intensitätskurve (s. 8.2.) gelangten wir jedoch zu dem Schluß, daß die Verhältnisse in der Flüssigkeit nicht so "einfach" liegen. Man findet in flüssigem Zustand Anteile, bei denen die vorliegenden gestörten

Gitterbereiche festkörperähnlich gestaucht sind. Wir werden weiter unten zeigen, daß man mittels des parakristallinen Strukturmodells unter diesen zusätzlichen Annahmen die Atomverteilungskurve von flüssigem Hg in guter Näherung berechnen kann.

Das flüssige Hg als Testfall zeigt, daß man mit den früheren einfachen Strukturannahmen nicht mehr auskommt. Man sollte deshalb überlegen, inwieweit man dieses Ergebnis auch auf die Deutung von Atomverteilungskurven anderer Elemente übertragen muß.

Die radiale Atomverteilungskurve in der $4\pi r(\varrho - \varrho_0)$-Darstellung von flüssigem Hg zeigt Maxima bei $r_1 = 3{,}05$ Å, $r_2 = 5{,}97$ Å und $r_3 = 8{,}80$ Å und deutliche Nebenmaxima, die sich auch in der AVK zeigen, (ohne Nebenmaxima mit $r_{NM} < r_1$) bei $r_{NM_1} = 3{,}85$ Å und $r_{NM_2} = 4{,}45$ Å. Zwei kleinere Nebenmaxima tauchen noch bei $r_{NM_3} = 6{,}80$ Å und $r_{NM_4} = 7{,}40$ Å auf. (s. Abb. 7 S. 40)

Diese Nebenmaxima werden nicht durch den Abbrucheffekt der Fourier-Transformation verursacht (s. 7.2.). Die Lage ist nur manchmal (zufällig) identisch mit der Lage, die man nach der Theorie des Abbrucheffektes erhält.

Die AVK fällt bis auf geringe Abweichungen für $r < 2{,}70$ Å mit der Abszisse zusammen (Test für die Normierung). Erst die Darstellung $4\pi r(\varrho - \varrho_0)$ zeigt hier Wellungen, die auf geringe Normierungsfehler schließen lassen (Fehlerquellen: s.o.). Eine weitere Verbesserung scheint allerdings z.Z. nicht möglich.

Bricht man die Streuintensitätskurve von Hg früher ab, zeigt die AVK in der Darstellung $4\pi r(\rho - \rho_0)$ das 1. Maximum bei r = 3,08 Å. Die Nebenmaxima sind nicht so ausgeprägt. Die AVK hat bei kürzerer Integrationslänge einen glatteren Verlauf, da durch den schnelleren Abbruch wertvolle Informationen verlorengehen (z.B. Nebenmaxima, siehe auch Kap. 7.2. S. 40). Mißt man die Streukurve zu größeren Streuwinkeln weiter, muß besonders sorgfältig vorgegangen werden, da sich dort leicht Fehler einschleichen (Leerstreuung, Comptonstreuung).

Die Atomverteilung in der Darstellung $4\pi r(\rho - \rho_0)$ hat beim flüssigen Ga Maxima bei $r_1 = 2{,}83$ Å, $r_2 = 5{,}45$ Å und $r_3 = 8{,}20$ Å, Nebenmaxima (ohne Nebenmaxima mit $r_{NM} < r_1$) bei $r_{NM_1} = 3{,}40$ Å, $r_{NM_2} = 4{,}25$ Å, $r_{NM_3} = 4{,}75$ Å, $r_{NM_4} = 7{,}30$ Å und $r_{NM_5} = 9{,}05$ Å,

Die AVK (s. Abb. 10) weicht auch hier im Bereich $0 < r < 2{,}55$ Å nicht wesentlich von der Abszisse ab. Für die Normierung gilt das beim Hg Gesagte.

Zur Strukturdeutung beim Ga ist zu erwähnen, daß wahrscheinlich kleine Bereiche mit kristallähnlicher Nahordnung vorhanden sind (Aussage aus der Diskussion der Streukurve). Eine theoretische Berechnung der AVK von flüssigem Ga ist z.Z. noch nicht möglich. Die "gemessene" AVK weist jedoch in ihrer Form auf eine nicht einheitliche "einfache" Struktur hin (z.B. im Gegensatz zur AVK flüssiger Edelgase).

Als nächstes soll als Beispiel die AVK von flüssigem Hg nach dem parakristallinen Modell berechnet werden. Das für die umfangreichen Rechnungen benötigte Programm wurde von K. Lemm aufgestellt [58] ; das dazugehörige Flußdiagramm befindet sich im Anhang (s. 12.2.).
Eine gute Anpassung (Abb. 33) an die "gemessene" Kurve gelangt bis zu $r \approx 14$ Å unter folgenden Voraussetzungen:

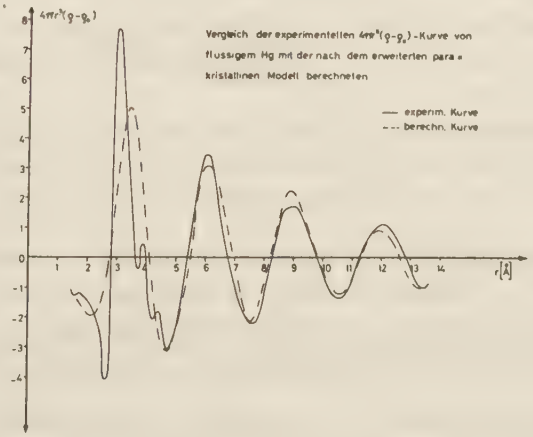


Abb. 33

Die AVK wurde als Mischung mehrerer Strukturmodelle synthetisiert. Es können danach neben ca. 70 % thermisch und parakristallin gestörter hexagonal dichtester Packung ca. 30 % gestörter rhomboedrischer (Kristall-) Struktur in der Flüssigkeit existieren.

Wir können weiterhin aus den Rechnungen wichtige Informationen über die Flüssigkeit gewinnen.
Die Koordinationsstatistik für die Abstände nächster Nachbarn muß für eine gute Anpassung an die experimentelle AVK asymmetrisch gewählt werden. Damit kommen die

von Hosemann und Lemm [47] postulierten zwei Sorten von Abständen (inter- und intrapartikulär) vor. Der asymmetrische Anteil macht ca. 15 % der gesamten 1. Koordinationsstatistik aus, d.h. auf 5 intrapartikuläre kommt im Mittel 1 interpartikulärer Abstand.

Der Schwerpunkt des symmetrischen Teils der 1. Statistik des hexagonalen Anteils liegt bei 3,4 Å, der des asymmetrischen Teils bei 4,4 Å, der Schwerpunkt der gesamten 1. Statistik bei r = 3,56 Å.
Die Schwerpunkte der 1. Statistik des zu 30 % vorgewählten rhomboedrischen Gitters liegen bei $s_s \approx 3{,}10$ Å und $s_{as} \approx 4{,}10$ Å, der Gesamtschwerpunkt bei r = 3,26 Å (s.8.2.).

Die Schwerpunkte der gesamten 1. Statistik entsprechen naturgemäß in Näherung denen des hexagonalen Anteils. Die interpartikulären Abstände sind damit um ca. 1 Å größer als die intrapartikulären.

Neben Gitterstörungen 2. Art wurden auch Gitterstörungen 1. Art, die die Fernordnung nicht zerstören(rein thermische Störungen), mitberücksichtigt. Nach Gleichung (7) wurde zu diesem Zweck der gesamten synthetischen AVK, die unter der Annahme von Gitterstörungen 2. Art berechnet wurde, eine Gaußkurve faltungsmäßig überlagert. Die integrale Breite, die mit der Debye-Temperatur (Debye-Waller-Faktor [86] [41]) in Zusammenhang steht [58], mußte zu 1,2 Å gewählt werden. Dieser relativ große Anteil thermischer Störungen mußte verwendet werden, um die synthetische AVK entsprechend der experimentellen Kurve mit wachsendem Abstand vom Bezugsatom zu dämpfen.

Es ist im parakristallinen Strukturmodell möglich, die Anpassung im Bereich des 1. Maximums noch weitgehend zu verbessern. Zu diesem Zweck müssen bei der Berück-

sichtigung der thermischen Störungen die ersten Maxima der radialen Atomverteilung mit schmaleren Gaußkurven gefaltet werden als sie der Debye-Temperatur der Schmelze entspricht +.
Man ist damit in der Lage, Korrelationen nächster Nachbarn zu erfassen [40].

Mit

$$(61) \qquad g_p = \frac{B}{r_1 \sqrt{2\pi}} = \frac{\Delta r}{r} \qquad [58] ,$$

wobei $B = \frac{\int H(r)\, dr}{H_{max}}$ die integrale Breite der 1. Statistik

und r_1 der mittlere Abstand der Atome ist,

errechnen wir für die relative Abstandsschwankung g der parakristallin gestörten Anteile

$$g_p = 12\ \% .$$

Die Gesamtkoordinationszahl unserer aus den Partialstatistiken für das hexagonale (70%) und das rhomboedrische (30%) Gitter zusammengesetzten Abstandsstatistik für nächste Nachbarn betrug $K_g = 12{,}8$,
der Anteil des symmetrischen Teils $K_s = 10{,}8$.

+ mündliche Mitteilung von G. Willmann

Mit der Formel

(62) $$d = s_s \left(1 - \frac{K_s}{K_g} \right)^{-1}$$ [58]

s_s : Schwerpunkt des symmetr. Teils der 1. Statistik

für den mittleren Durchmesser der parakristallinen Bereiche der Flüssigkeit folgt aus unseren Rechnungen $20\text{Å} < d < 40\text{Å}$ für flüssiges Hg bei Zimmertemperatur.

Auch Averbach und Mitarbeiter [50] [27] erhalten bei ihren Betrachtungen einen "critical correlation distance", der aber in ihrem quasikristallinen Modell nur die Funktion einer Korrelationslänge, nicht aber die physikalische Bedeutung eines "Teilchen"-Durchmessers besitzt. Er liegt bei ihnen auch in unserer Größenordnung. Dieser Wert wird dort benötigt, um die Dämpfung der AVK mit wachsendem r in das Modell zu bekommen.

Wir können eine weitere grobe Abschätzung der Größe der parakristallinen Bereiche aus dem Volumensprung bei ϑ_s ableiten:
Dabei wird zuerst vereinfachend angenommen, daß die Dichte in den Parakristalliten gleich der mittleren Dichte des Festkörpers ist. Der relative Volumensprung bei ϑ_s für Hg beträgt + 3,66 %,

$$\frac{\Delta V}{V} = + 3{,}66\ \% .$$ Daraus folgt

(63) $$\approx \frac{\Delta L}{L} = \sqrt[3]{\frac{\Delta V}{V}} \doteq + 1{,}54\ \%$$ die relative Änderung in einer Raumrichtung.

Ist d der Durchmesser der Parakristalliten ⇝

(64) a = d · 1,54 % für ihren Abstand.
a läßt sich aus $r_{as} - r_s$ bestimmen.

r_s : mittlerer Abstand benachbarter Atome in einem Bereich
r_{as} : mittlerer Abstand benachbarter Atome zwischen 2 Bereichen

$$(65) \qquad a = r_{as} - r_s \approx 1\ \text{Å}$$

$$\rightarrow \quad d = \frac{a}{1,54} \cdot 100 \approx 65\ \text{Å}$$

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich flüssiges Hg als polyparakristalline Substanz deuten läßt. Hierbei überwiegt die gestörte hexagonal dichteste Packung, Anteile der gestörten Festkörper-Struktur sind auch noch vorhanden. Der Durchmesser der parakristallinen Bereiche beträgt ca. 40 Å.

10. Kleinwinkelstreuung an Flüssigkeiten

10.1. Theoretische Grundlagen

Die Streufunktion S(s) ("structure factor") (s.(8)) ist gegeben zu

$$S(s) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} \, dr = \frac{I_{kn}}{f^2} \quad .$$

Für $s \longrightarrow 0$

$$(67) \quad S(0) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \, dr \; .$$

Es ist auch [31]

$$(68) \quad S(0) = \frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}}$$

mit $\dfrac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}}$: mittleres Schwankungsquadrat der Teilchenzahl N pro Volumeneinheit.

Die statische Mechanik verknüpft dieses Schwankungsquadrat mit der mittleren Packungsdichte und der isothermen Kompressibilität β_T [39] :

$$(69) \quad \frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}} = \frac{\overline{N^2} - \bar{N}^2}{\bar{N}} = \rho \cdot k\,T \cdot \beta_T$$

k : Boltzmann-Konstante
T : absolute Temperatur

Man kann somit aus Kleinwinkelmessungen und Extrapolation auf s = 0 die isotherme Kompressibilität berechnen. Sie

kann mit dem aus Schallmessungen gewonnenen Wert für

(70) $\beta_T = \frac{c_p / c_v}{\rho_o u^2}$ verglichen werden.

u : Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Medium.

Wird im Kleinwinkelgebiet entweder keine Partikelstreuung gemessen, oder genügt die Größenverteilung der Partikel einer Boltzmann-Statistik

[41], ist S(0) außerdem mit dem g-Wert (s. 9.) d.h. mit der Abstandsschwankung der Atome verbunden [66].

Im Parakristall ist

(71) $g = \frac{\Delta V_r}{3 V_r}$

(72) $\frac{\overline{N^2} - \overline{N}^2}{\overline{N}} = \frac{\Delta^2 V_r}{V_r^2}$ [42] $\Delta^2 V_r = \overline{V_r^2} - \overline{V_r}^2$

(73) $N = \frac{V}{V_r}$: Zahl der Bausteine= $\frac{\text{durchstrahltes V}}{\text{V einer Gitterzelle}}$

(Hierbei müssen die Volumina der Gitterzellen statistisch unabhängig voneinander schwanken.)
Mit

(74) $\frac{\Delta V_r}{V_r} = 3 g$ $\frac{\Delta^2 V_r}{V_r^2} = 9 g^2$ ➝

(75) $\frac{\overline{N^2} - \overline{N}^2}{\overline{N}} = 9 g^2 = S(0)$

Der g-Wert läßt sich aus unseren Kleinwinkelmessungen nach folgender Gleichung ermitteln [66] :

$$(76) \qquad g^2 = \frac{I_{Zähl} \cdot r^2 \cdot 2\mu \cdot V_r}{I_o \cdot f_e^2 \cdot f_{\vartheta}^2 \cdot |F(0)|^2 \cdot q_2 \cdot 9}$$

mit

$I_{Zähl}$: vom Zählrohr angezeigte gestreute Intensität

r : Abstand Präparat - Zählrohr

μ : Absorptionskoeffizient des Präparats

V_r : Volumen einer Elementarzelle

I_o : Primärintensität

$f_e^2 = \left(\frac{e^2}{m_o \cdot c^2} \right)^2 = 7{,}95 \cdot 10^{-26}\ cm^2$ (Thomson-Faktor)

$f_{\vartheta}^2 : \frac{1}{2} \left(1 + \cos^2 2\vartheta \right)$ (Polarisationsfaktor)

$|F(0)|^2$: Strukturfaktor

q_2 : Fläche der Zählrohrblende

Wir sind somit in der Lage, unter der Annahme einer parakristallinen Struktur die isotherme Kompressibilität aus dem g-Wert zu ermitteln.

10.2. Einatomige Flüssigkeiten

Die Streuintensitätskurven im Kleinwinkelbereich für flüssiges Hg und Ga zeigen die Abb. 34 und Abb. 35. Die Ausläufer der Totalreflexion reichen durch eine nicht völlig ruhige Oberfläche bis zu einem Streuwinkel $2\vartheta = 1^\circ$. Darüber konnten wir keine Kleinwinkelstreuung nachweisen.
Berechnet man die Intensitätsfunktion S(0) aus der isothermen Kompressibilität, erhalten wir:

$$(77) \qquad S(0) = \rho \cdot k\,T \cdot \beta_T$$

wobei

$$(77a) \qquad \rho = \frac{\delta \cdot L \cdot 10^{-24}}{A} \left[Å^{-3} \right]$$

δ : makroskopische Dichte
L : Loschmidtzahl
A : Atomgewicht

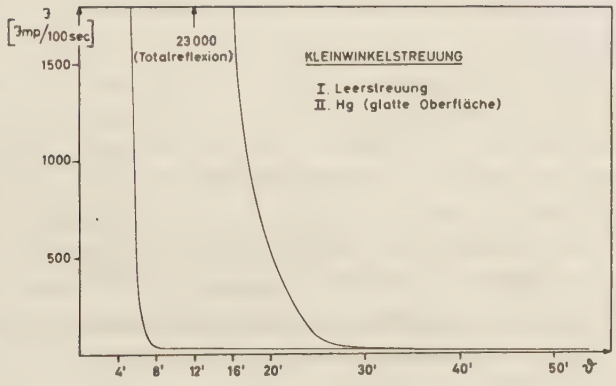

J
[Imp/100sec]
1500
1000
500
23000
(Totalreflexion)
KLEINWINKELSTREUUNG
I. Leerstreuung
II. Hg (glatte Oberfläche)
4'
8'
12'
16'
20'
30'
40'
50'
ϑ

Abb. 34

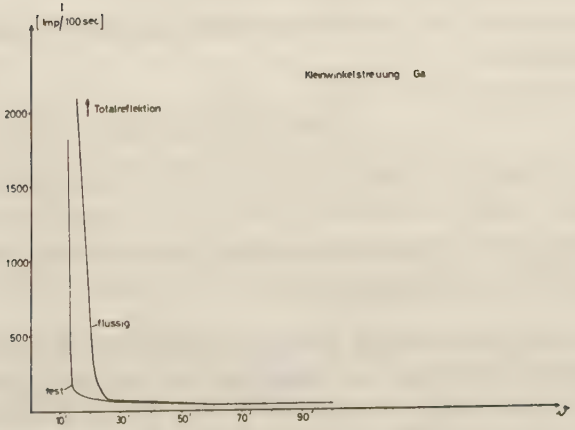

I
[Imp/100sec]
Kleinwinkelstreuung Ga
2000
1500
1000
500
Totalreflektion
flüssig
fest
10'
30'
50'
70'
90'
ϑ

Abb. 35

Mit den Werten für flüssiges Hg folgt aus (77):

$$S(0) = 0{,}65 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{mit (75)} \rightarrow 9g^2 = 0{,}65 \cdot 10^{-2}$$

$$\rightarrow g \approx 2{,}4 \cdot 10^{-2}$$

Dieser g-Wert würde eine Abstandsschwankung der nächsten Nachbarn

$$(78) \qquad g_{Atom} = g_{Zelle}\sqrt[4]{2} \qquad \text{bedeuten.}$$

(für kfz-Gitter: Kantenlänge der Elementarzelle = $\sqrt{2}$ mal Abstand nächster Nachbarn)

$$g_{Atom} = 3{,}2\ \%$$

Somit hätten wir die Abstandsschwankung nächster Nachbarn unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten polyparakristallinen Materials oder bei Boltzmann-Verteilung der Partikelgröße berechnet.
Daraus sollte eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung resultieren.
Wir ermittelten mit (76)

$$(79) \qquad I_{Zähl} = \frac{g^2 \cdot I_o \cdot f_e^2 \cdot |F(0)|^2 \cdot q_2 \cdot 9}{r^2 \cdot 2\mu \cdot V_r} = 0{,}27 \text{ Imp/100sec}$$

d.h. eine Kleinwinkelintensität, die sich mit unserer Apparatur nicht messen läßt.

Die Abstandsschwankung nächster Nachbarn in quasikristallinen Bereichen aus der radialen Atomverteilung (symmetrisch extrapoliertes 1. exper. Maximum)

$$(80) \qquad g_{intra} \leq \frac{\text{Ber.}}{r_1\sqrt{2\pi}} \qquad \text{beträgt ca. 5 \%.}$$

Auch hier wird uns ein deutlicher Hinweis auf Partikelbildung in flüssigem Hg gegeben. Aus dem gesamten 1. Maximum folgt für den g-Wert nächster Nachbarn (inter- und intrapartikulär) $g_{ges} = 12\ \%$.

Beim flüssigen Ga liegen die Verhältnisse ähnlich. Bei Partikelbildung in flüssigem Hg und Ga hängt dann der Wert des Strukturfaktors bei s = 0 vom g-Wert der inter- (g_1) sowie vom g-Wert (g_2) der intrapartikulären Abstände ab. Durch diese g-Werte und durch den Anteil der jeweiligen Abstände im Volumen ist auch die isotherme Kompressibilität bedingt. Diese Zusammenhänge sind jedoch äußerst verwickelt, da man sich leicht vorstellen kann, daß z.B. die druckabhängige Kompressibilität bei variablem Druck auch unterschiedliche und nicht bekannte Abhängigkeiten von den verschiedenen g-Werten zeigen wird. Eine Zuordnung

$$(81) \qquad S(0) = \rho \cdot k\,T \cdot \beta_T = \alpha \cdot x \cdot g_1^2 + (1-\alpha) \cdot y \cdot g_2^2$$

mit α : Gewichtsanteil von g_1
$1-\alpha$: Gewichtsanteil von g_2
x : Faktor, der die Abhängigkeit $\beta_T = f(g_1^2)$
y : Faktor, der die Abhängigkeit $\beta_T = f(g_2^2)$
} bei einem bestimmten Druck charakterisiert

ist damit eindeutig nicht möglich.

10.3. Molekulare Flüssigkeiten

Wir wollten die erwartete Partikelstreuung [66] bei Flüssigkeiten am Hexan bzw. Heptan nachweisen. Beide Moleküle besitzen kein Dipolmoment, also keine besondere Veranlassung, sich in flüssigem Zustand in "Bereiche" einzuordnen.

Außerdem ist die Absorption für Röntgenstrahlung gering. Die Abb. 36 und Abb. 37 zeigen die erhaltenen Streukurven. Sowohl Hexan als auch Heptan zeigen eine Interferenz bei einem Streuwinkel von $2\vartheta \approx 8^\circ$. Ein Anstieg der Kleinwinkelstreuung bei $2\vartheta \to 0^\circ$ wurde nicht gemessen, vorhanden war nur eine konstante Kleinwinkelstreuung.

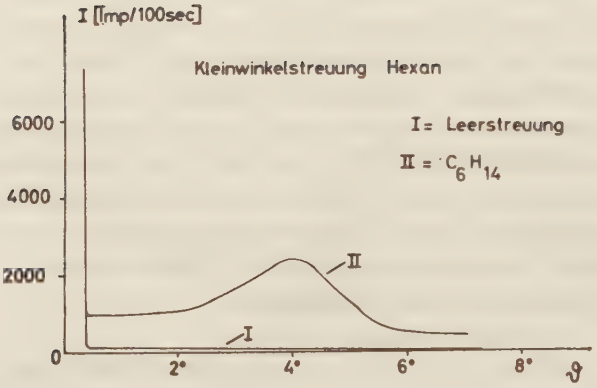

I [Imp/100sec]
Kleinwinkelstreuung Hexan
I = Leerstreuung
II = C_6H_{14}
6000
4000
2000
0
II
I
2°
4°
6°
8°
ϑ

Abb. 36

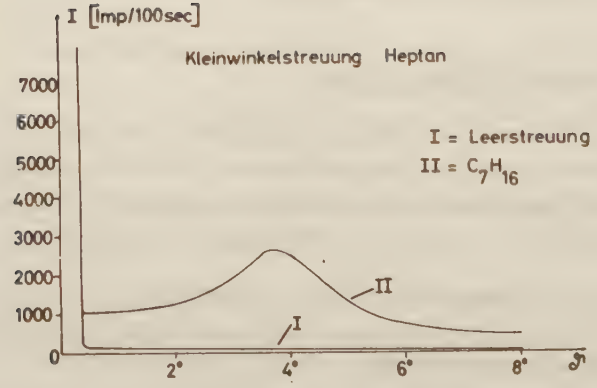

I [Imp/100sec]
Kleinwinkelstreuung Heptan
I = Leerstreuung
II = C_7H_{16}
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
II
I
2°
4°
6°
8°
ϑ

Abb. 37

Partikelbildung kann damit jedoch nicht ausgeschlossen werden. Es bleiben drei Möglichkeiten, falls "Teilchen" gebildet werden:

a) Die Halbwertsbreite der Größenverteilung ist so groß, daß die Kleinwinkelstreuung einen sehr flachen Verlauf zeigt.

b) Die Partikel sind so groß, (> 50 Å), daß sie außerhalb des Meßbereichs der Apparatur liegen.

c) Die Größenverteilung der Partikel gehorcht einer Boltzmann-Verteilung (s. 10.1.).

Wir können uns jetzt zunächst den „Strukturfaktor" S(0) aus der isothermen Kompressibilität berechnen:

1. Hexan: $\beta_T = 150 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1} ↝

$S(0) = 2{,}8 \cdot 10^{-2}$ ↝ mit (75)

$g \approx 5{,}6 \cdot 10^{-2}$

Die Analyse unserer Streukurve (76) ergibt

$g \approx 5{,}8 \cdot 10^{-2}$.

2. Heptan: $\beta_T = 120 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1} ↝

$S(0) = 2{,}04 \cdot 10^{-2}$ ↝

$g \approx 4{,}8 \cdot 10^{-2}$

Aus der Streukurve ergibt sich:

$g \approx 5{,}3 \cdot 10^{-2}$.

Die gemessene kontinuierliche Kleinwinkelstreuung wird durch die Kompressibilität verursacht; wir könnten damit die isotherme Kompressibilität β_T aus der Kleinwinkelstreuung berechnen.

3. H_2O:

Wir geben zuletzt die Meßergebnisse am H_2O wieder:
Die mittlere Packungsdichte ρ läßt sich nach (77a) berechnen zu:

$$\rho = 0{,}0335\ \text{Å}^{-3}\ .$$

Mit der thermischen Energie $kT = 1{,}38 \cdot 10^{-16}\ \frac{\text{erg}}{\text{grd}} \cdot 295\ \text{grd}$
und der isothermen Kompressibilität $\beta_T = 45{,}9 \cdot 10^{-6}\ \text{atm}^{-1}$

$$S(0) = \rho \cdot kT \cdot \beta_T = 6{,}25 \cdot 10^{-2}.$$

$$\rightsquigarrow \quad g = 8{,}3\ \%\ \text{(mittlerer g-Wert, s.u.)}$$

Der g-Wert innerhalb parakristalliner Bereiche läßt sich näherungsweise aus der Streukurve bei kleinen Winkeln (Abb. 38) mit Extrapolation: $S(2\vartheta = 80') = S(0)$ bestimmen (aus dem Betrag des konstanten Anteils der Kleinwinkelstreuung).

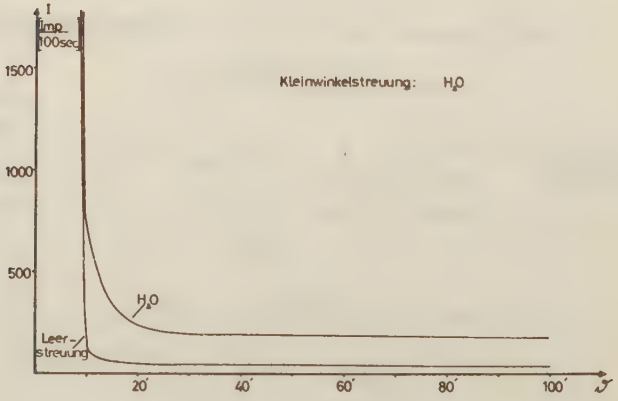


Abb. 38

Wir erhalten mittels (76)

$$g_{Zelle} = 3{,}6 \cdot 10^{-2} .$$

Der g-Wert für nächste Nachbarn folgt mit

$$\frac{a}{r_1} = \frac{4{,}5}{2{,}76} = 1{,}63 \quad \text{(Eis)}$$

$$\text{zu } \frac{\Delta r_1}{r_1} = \sqrt{1{,}63} \cdot g_{Zelle} = 4{,}6\ \% .$$

Roth [74] erhielt für die Abstandsschwankung benachbarter Moleküle $g \approx 5$ % aus der Röntgenweitwinkelstreukurve von Katzoff +.

Da bei intermolekularen Reflexen nur die 1. Ordnung auftrat, ergab sich mit der Hosemannschen Näherungsformel

(82) $$g \approx \frac{0{,}2}{n}$$ (n : höchste beobachtbare Interferenzordnung)

$g \approx 20$ % für die Abstandsschwankung zwischen benachbarten Molekülen verschiedener parakristalliner Bereiche.

Im H_2O existieren parakristalline Bereiche, sie verursachen im Röntgenbild Partikelstreuung.

Unsere parakristallinen Bereiche sind identisch mit den Molekülschwärmen von Bernal und Fowler [4] bzw. den Assoziationskomplexen nach Eucken [25] .

+ S. Katzoff, J. Chem. Phys. 2 841 (1934)

11. Zusammenfassung

1. Die theoretischen Grundlagen, die zur Aufklärung der Struktur von Flüssigkeiten mittels Streuung von Röntgenquanten führen sollen, werden dargelegt. Heute vorhandene Modellvorstellungen werden unter besonderer Berücksichtigung des parakristallinen Strukturmodells für einatomige Flüssigkeiten diskutiert. (S. 1 - 13)

2. Eine Flüssigkeitsapparatur mit Bragg-Brentano-Fokussierung unter Verwendung einer Röntgenröhre in hochstabilisierter Schaltung für Spannung und Strom wird beschrieben. (S. 14 - 26)

3. Bei Messung und Auswertung auftretende Fehler werden soweit möglich erfaßt und Wege zu ihrer weitgehenden Eliminierung angegeben. (S. 27 - 33)

4. Die Streuintensitätskurven von flüssigem Hg und Ga wurden gemessen, korrigiert und an die Streuintensität eines freien Atoms angepaßt (normiert). Die Temperaturabhängigkeit der Atomverteilungskurven von flüssigem Sn (250° - 1100°C) und flüssigem Cd (350° - 650°C), gewonnen aus Streuintensitätskurven von C.N.J. Wagner, wird studiert. (S. 34 - 45)

5. Die Streuintensitätskurven von Hg und Ga wurden unter besonderer Berücksichtigung des Abbrucheffektes zu radialen Atomverteilungskurven fouriertransformiert. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß die Nebenmaxima bei $r \approx 3{,}85$ Å und $r \approx 4{,}45$ Å (Hg) und $r \approx 3{,}40$ Å (Ga) nicht durch den Abbrucheffekt verursacht werden; sie sind reell. (S. 40 und 43)

6. Die Streukurven von Hg, Cd, Zn und Ga werden zwecks Aussagen über die sie verursachende Struktur analysiert. Dabei wird eine Methode angegeben, mit der man durch Zerlegung des ersten Interferenz-Maximums zu Werten für die Abstände benachbarter Atome gelangt. Diese Entfernungen korrespondieren mit Abständen der festen Phase. D.h die Stauchung (Hg) bzw. Dehnung (Zn, Cd) der dichtesten Packungen in c-Richtung im festen Zustand ist in Teilbereichen der Flüssigkeit noch erhalten. Auch oberhalb des Schmelzpunktes sind in der Flüssigkeit somit noch Bereiche mit gestörter Festkörperstruktur vorhanden.
   Die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren verglichen. (S. 46 - 79)

7. Unter dieser Voraussetzung wird die Atomverteilungskurve von flüssigem Hg nach dem parakristallinen Modell berechnet. Eine gute Anpassung oberhalb 5 Å an die experimentelle AVK ergibt sich unter der Annahme, daß in einer thermisch und parakristallin gestörten dichtest gepackten Matrix ca. 30 % der Atome eine gestörte festkörperähnliche Struktur aufbauen, d.h. wir haben es im flüssigen Hg mit zwei verschiedenen Strukturanteilen zu tun.
   Z.Z. noch auftretende Anomalien bei der Anpassung des ersten Maximums sind durch Korrelationen zwischen schwingenden nächsten Nachbarn (elastische Wellen) erklärbar. (S. 83 - 87)

8. Wir erhalten für die relative Abstandsschwankung g der parakristallin gestörten Anteile im flüssigen Hg g_p = 12 %. (S. 85)

9. Wir konnten weiterhin zeigen, daß der Volumensprung ΔV am Schmelzpunkt im richtigen Verhältnis zum intra- und interpartikulären Abstand nächster Nachbarn

sowie zur Teilchengröße des parakristallinen Strukturmodells steht. (S. 86)

10. Kleinwinkelmessungen an einatomigen (Hg, Ga) sowie molekularen Flüssigkeiten (H_2O, C_6H_{14}, C_7H_{16}) ergaben folgendes:
Partikel (parakristalline Bereiche) lassen sich in Hg und Ga wegen der hohen Absorption nicht nachweisen. Die Messungen wurden durch auftretende Totalreflexion sehr erschwert. (S. 88 - 93)

11. H_2O, C_6H_{14} und C_7H_{16} besitzen eine ausgeprägte Kleinwinkelstreuung. Bei Hexan und Heptan können wir aus der konstanten Kleinwinkelstreuung die isotherme Kompressibilität in guter Näherung berechnen. Da die Kleinwinkelstreuung hier im Gegensatz zu der bei Wasser keinen Anstieg bei kleinen Winkeln zeigt, genügt die Größenverteilung der parakristallinen Bereiche einer Boltzmann-Statistik. (S. 93 - 97)

12. Anhang

12.1. Tabellen

Tabelle 1

Fluoreszenzstrahlung (Mo)

ϑ	I [Imp/100sec]	ϑ	I [Imp/100sec]
5°	5641	36°	5586
6°	5449	37°	5913
7°	5791	38°	5750
10°	5474	39°	5579
16°	5660	40°	5471
20°	5907	42°	5511
21°	5807	44°	5600
23°	6037	46°	5823
24°	5703	48°	5410
25°	5914	50°	5782
26°	6002	52°	5836
27°	5945	54°	5579
28°	5913	56°	5491
29°	5707	58°	5347
30°	5673	60°	5263
31°	5905	62°	5045
32°	5848	64°	4916
33°	5625	66°	4947
34°	5615	68°	4842
35°	5410	70°	4834

Tabelle 2

Intensität (111)-Reflex (Si) (1.Ordnung)

ϑ	I [Imp/sec]	ϑ	I [Imp/sec]
6°20'	0	3°10'	0
21'	15	11'	0
22'	119	12'	0
23'	428	13'	1
24'	638	14'	0
25'	457	15'	1
26'	143		
27'	19		
28'	1		
29'	0		
30'	0		

↝ kein $\frac{\lambda}{2}$

Tabelle 3

Intensitätsverteilung im Primärstrahl (gefiltert)

ϑ	I [Imp/100sec]
- 60'	5 504
- 50'	10 536
- 40'	12 881
- 30'	15 003
- 20'	16 889
- 10'	18 022
0'	18 290
10'	17 884
20'	17 567
30'	15 793
40'	13 122
50'	11 209
60'	3 977

Tabelle 4

Lage der Reflexe (h 0 0) von NaCl

Reflexe (h 0 0)	$\vartheta_{theor.}$	$\vartheta_{mess.1}$	$\vartheta_{mess.2}$	$\vartheta_{mess.3}$
2 0 0	7°15 '	7°15'	7°13'	7°12'
4 0 0	14°37,2'	14°38'	14°38'	14°32'
6 0 0	22°15 '	22°13'	22°14'	22°10'
8 0 0	30°19,3'	30°14'	30°16'	30°10'
10 0 0	39° 7,2'	39°10'	39° 0'	39°10'
12 0 0	49°12,6'	49° 8'	49°16'	49°16'

Tabelle 5

Streuintensität von flüssigem Hg (23°C)

s	I_{kn}	f^2	$I_{inc(rel)}$	$f^2 + I_{inc(rel)}$	i(s)
0,0	0	6400	0	6400	-1,000
0,1	1	6395	1	6396	-1,000
0,2	2	6385	2	6387	-1,000
0,3	3	6350	3	6353	-1,000
0,4	4	6325	4	6329	-1,000
0,5	6	6285	6	6291	-1,000
0,6	7	6235	7	6242	-1,000
0,7	8	6189	8	6297	-1,000
0,8	9	6125	9	6134	-1,000
0,9	20	6070	10	6080	-0,998
1,0	28	6000	10	6010	-0,997
1,1	34	5925	11	5936	-0,996
1,2	35	5850	12	5862	-0,996
1,3	47	5775	12	5787	-0,994
1,4	87	5685	13	5698	-0,987
1,5	153	5590	13	5603	-0,975
1,6	189	5500	13	5513	-0,968
1,7	235	5400	14	5414	-0,959
1,8	344	5325	14	5339	-0,938
1,9	589	5230	14	5244	-0,890
2,0	3517	5150	15	5165	-0,320
2,1	5643	5070	15	5085	+0,110
2,2	10314	4980	15	4995	+1,068
2,3	11825	4900	16	4916	+1,410
2,4	11356	4805	16	4821	+1,360
2,5	8545	4725	16	4741	+0,805
2,6	7272	4615	17	4632	+0,572
2,7	6134	4525	17	4542	+0,352
2,8	4835	4440	18	4458	+0,085
2,9	4346	4350	18	4368	-0,005
3,0	3733	4280	18	4298	-0,132
3,1	3202	4200	18	4218	-0,242
3,2	2944	4125	19	4144	-0,291
3,3	2749	4045	19	4064	-0,325
3,4	2389	3923	19	3942	-0,396
3,5	2326	3889	20	3909	-0,407
3,6	2375	3810	20	3830	-0,382
3,7	2600	3750	20	3770	-0,312
3,8	2741	3675	21	3696	-0,260
3,9	2901	3600	21	3621	-0,200
4,0	3176	3525	21	3546	-0,105
4,1	3396	3450	22	3472	-0,022
4,2	3837	3385	22	3407	+0,127
4,3	4079	3325	22	3347	+0,220
4,4	4228	3265	23	3288	+0,288
4,5	4180	3200	23	3223	+0,299

Tabelle 5 : Fortsetzung

s	I_{kn}	f^2	$I_{inc(rel)}$	$f^2 + I_{inc(rel)}$	i(s)
4,6	4039	3125	23	3148	+0,285
4,7	3769	3075	24	3099	+0,218
4,8	3567	3015	24	3039	+0,175
4,9	3197	2965	24	2989	+0,070
5,0	2960	2900	25	2925	+0,012
5,1	2787	2850	25	2875	-0,031
5,2	2595	2800	25	2825	-0,082
5,3	2439	2755	25	2780	-0,126
5,4	2278	2700	26	2726	-0,166
5,5	2220	2650	26	2676	-0,172
5,6	2171	2600	26	2626	-0,175
5,7	2178	2555	27	2582	-0,158
5,8	2172	2503	27	2530	-0,143
5,9	2183	2470	27	2497	-0,127
6,0	2224	2420	27	2447	-0,092
6,1	2324	2370	28	2398	-0,031
6,2	2372	2325	28	2353	+0,008
6,3	2438	2295	28	2323	+0,050
6,4	2504	2255	28	2283	+0,098
6,5	2521	2225	29	2254	+0,120
6,6	2501	2180	29	2209	+0,134
6,7	2469	2150	29	2179	+0,135
6,8	2377	2100	29	2129	+0,118
6,9	2298	2075	30	2105	+0,093
7,0	2203	2035	30	2065	+0,068
7,1	2113	2005	30	2035	+0,039
7,2	2003	1973	30	2003	0,000
7,3	1957	1945	31	1976	-0,010
7,4	1844	1900	31	1931	-0,046
7,5	1803	1875	31	1906	-0,055
7,6	1726	1850	31	1881	-0,084
7,7	1679	1820	32	1852	-0,095
7,8	1637	1775	32	1807	-0,096
7,9	1646	1750	32	1782	-0,078
8,0	1633	1720	32	1752	-0,069
8,1	1640	1695	32	1727	-0,051
8,2	1648	1670	33	1703	-0,033
8,3	1643	1635	33	1668	-0,015
8,4	1677	1620	33	1653	+0,015
8,5	1668	1595	33	1628	+0,025
8,6	1669	1570	33	1603	+0,042
8,7	1678	1550	33	1583	+0,061
8,8	1647	1525	34	1559	+0,058
8,9	1599	1500	34	1534	+0,043
9,0	1555	1475	34	1509	+0,031
9,1	1514	1450	34	1484	+0,021
9,2	1477	1430	34	1464	+0,009
9,3	1434	1400	34	1434	0,000
9,4	1396	1375	35	1410	-0,010
9,5	1378	1365	35	1400	-0,016
9,6	1337	1345	35	1380	-0,032
9,7	1316	1325	35	1360	-0,033
9,8	1295	1300	35	1335	-0,031
9,9	1279	1280	35	1315	-0,028
10,0	1274	1270	36	1306	-0,025

Tabelle 5 : Fortsetzung

s	I_{kn}	f^2	$I_{inc(rel)}$	$f^2 + I_{inc(rel)}$	i(s)
1.0,1	1.274	1.250	36	1.286	–0,010
1.0,2	1.255	1.225	36	1.261	–0,005
1.0,3	1.258	1.220	36	1.256	+0,002
1.0,4	1.243	1.200	36	1.236	+0,006
1.0,5	1.221	1.175	36	1.211	+0,009
1.0,6	1.209	1.160	36	1.196	+0,011
1.0,7	1.201	1.150	36	1.186	+0,013
1.0,8	1.178	1.125	37	1.162	+0,014
1.0,9	1.164	1.110	37	1.147	+0,015
1.1,0	1.155	1.099	37	1.136	+0,017
1.1,1	1.134	1.075	37	1.112	+0,020
1.1,2	1.124	1.060	37	1.097	+0,025
1.1,3	1.114	1.050	37	1.087	+0,026
1.1,4	1.083	1.030	37	1.067	+0,016
1.1,5	1.067	1.020	37	1.057	+0,010
1.1,6	1.043	1.000	37	1.037	+0,006
1.1,7	1.032	995	37	1.032	+0,000
1.1,8	1.000	970	38	1.008	–0,008
1.1,9	977	950	38	988	–0,012
1.2,0	964	940	38	978	–0,015
1.2,1	946	925	38	963	–0,018
1.2,2	938	920	38	958	–0,022
1.2,3	918	900	38	938	–0,022
1.2,4	900	880	38	918	–0,020
1.2,5	898	875	38	913	–0,017
1.2,6	883	855	38	893	–0,012
1.2,7	884	850	38	888	–0,005
1.2,8	866	830	38	868	–0,002
1.2,9	865	825	38	863	+0,003
1.3,0	849	805	38	843	+0,007
1.3,1	850	800	38	838	+0,015
1.3,2	840	785	39	824	+0,020
1.3,3	829	775	39	814	+0,020
1.3,4	824	770	39	809	+0,019
1.3,5	800	750	39	789	+0,014
1.3,6	791	745	39	784	+0,009
1.3,7	774	730	39	769	+0,007
1.3,8	767	725	39	764	+0,004
1.3,9	750	710	39	749	+0,001
1.4,0	739	700	39	739	0,000
1.4,1	717	680	39	719	–0,003
1.4,2	709	675	39	714	–0,007
1.4,3	701	670	39	709	–0,012
1.4,4	689	660	39	699	–0,015
1.4,5	679	650	39	689	–0,015
1.4,6	671	645	39	684	–0,012
1.4,7	676	640	39	679	–0,005
1.4,8	669	630	40	670	–0,002
1.4,9	665	625	40	665	0,000

Tabelle 6

Radiale Atomverteilung von flüssigem Hg (23°C)

r	$\mathfrak{T}\, r(\varrho - \varrho_0)$	$4\pi r^2 \varrho$
0,10	-0,034	-0,01
0,15	-0,047	-0,02
0,20	-0,055	-0,02
0,25	-0,062	-0,03
0,30	-0,068	-0,04
0,35	-0,075	-0,04
0,40	-0,081	-0,05
0,45	-0,085	-0,05
0,50	-0,086	-0,05
0,55	-0,083	-0,03
0,60	-0,078	0,00
0,65	-0,074	+0,02
0,70	-0,075	+0,04
0,75	-0,081	+0,04
0,80	-0,094	+0,03
0,85	-0,109	0,00
0,90	-0,123	-0,03
0,95	-0,131	-0,04
1,00	-0,134	-0,03
1,05	-0,132	+0,01
1,10	-0,127	+0,06
1,15	-0,125	+0,10
1,20	-0,127	+0,13
1,25	-0,134	+0,13
1,30	-0,144	+0,11
1,35	-0,155	+0,09
1,40	-0,167	+0,07
1,45	-0,180	+0,03
1,50	-0,196	-0,02
1,55	-0,215	-0,10
1,60	-0,237	-0,21
1,65	-0,257	-0,31
1,70	-0,271	-0,36
1,75	-0,273	-0,35
1,80	-0,262	-0,23
1,85	-0,242	-0,04
1,90	-0,221	+0,17
1,95	-0,208	+0,32
2,00	-0,210	+0,37
2,05	-0,227	+0,29
2,10	-0,256	+0,11
2,15	-0,284	-0,08
2,20	-0,303	-0,19
2,25	-0,305	-0,16
2,30	-0,295	-0,01
2,35	-0,280	+0,19
2,40	-0,273	+0,33
2,45	-0,282	+0,30
2,50	-0,306	+0,13

Tabelle 6 : Fortsetzung

r	$\pi r(\varrho - \varrho_0)$	$4\pi r^2 \varrho$
2,55	-0,333	-0,07
2,60	-0,339	-0,07
2,65	-0,303	+0,38
2,70	-0,207	+1,49
2,75	-0,052	3,30
2,80	+0,148	5,67
2,85	+0,362	8,28
2,90	+0,556	10,74
2,95	+0,698	12,68
3,00	+0,772	13,86
3,05	+0,777	14,23
3,10	+0,727	13,92
3,15	+0,643	13,18
3,20	+0,548	12,25
3,25	+0,456	11,33
3,30	+0,372	10,48
3,35	+0,296	9,70
3,40	+0,222	8,93
3,45	+0,149	8,14
3,50	+0,079	7,37
3,55	+0,020	6,72
3,60	-0,023	6,29
3,65	-0,044	6,16
3,70	-0,046	6,31
3,75	-0,037	6,63
3,80	-0,027	6,97
3,85	-0,027	7,16
3,90	-0,043	7,11
3,95	-0,073	6,82
4,00	-0,111	6,40
4,05	-0,148	5,99
4,10	-0,175	5,73
4,15	-0,187	5,70
4,20	-0,186	5,89
4,25	-0,176	6,24
4,30	-0,163	6,65
4,35	-0,152	7,02
4,40	-0,146	7,32
4,45	-0,145	7,53
4,50	-0,148	7,69
4,55	-0,152	7,82
4,60	-0,156	7,95
4,65	-0,159	8,09
4,70	-0,162	8,24
4,75	-0,164	8,42
4,80	-0,163	8,65
4,85	-0,158	8,95
4,90	-0,148	9,37
4,95	-0,133	9,90
5,00	-0,114	10,50

Tabelle 6 : Fortsetzung

r	$\pi r(\varrho - \varrho_0)$	$4\pi r^2 \varrho$
5,05	–0,095	11,11
5,10	–0,079	11,69
5,15	–0,067	12,19
5,20	–0,058	12,62
5,25	–0,050	13,03
5,30	–0,041	13,49
5,35	–0,027	14,06
5,40	–0,007	14,76
5,45	+0,018	15,58
5,50	+0,045	16,45
5,55	+0,071	17,33
5,60	+0,095	18,16
5,65	+0,116	18,93
5,70	+0,134	19,66
5,75	+0,151	20,36
5,80	+0,166	21,04
5,85	+0,179	21,69
5,90	+0,190	22,27
5,95	+0,195	22,73
6,00	+0,194	23,06
6,05	+0,188	23,26
6,10	+0,178	23,37
6,15	+0,166	23,41
6,20	+0,153	23,43
6,25	+0,138	23,42
6,30	+0,122	23,36
6,35	+0,103	23,22
6,40	+0,080	22,98
6,45	+0,055	22,68
6,50	+0,030	22,38
6,55	+0,010	22,18
6,60	–0,005	22,14
6,65	–0,012	22,28
6,70	–0,015	22,55
6,75	–0,016	22,86
6,80	–0,020	23,09
6,85	–0,029	23,18
6,90	–0,044	23,12
6,95	–0,061	22,98
7,00	–0,078	22,86
7,05	–0,090	22,87
7,10	–0,095	23,06
7,15	–0,095	23,41
7,20	–0,092	23,85
7,25	–0,089	24,29
7,30	–0,089	24,65
7,35	–0,092	24,91
7,40	–0,097	25,11
7,45	–0,102	25,33
7,50	–0,104	25,63

Tabelle 6 : Fortsetzung

r	$\bar{\pi} r(\rho - \rho_0)$	$4 \bar{\pi} r^2 \rho$
7,55	-0,102	26,06
7,60	-0,097	26,59
7,65	-0,090	27,16
7,70	-0,084	27,73
7,75	-0,079	28,26
7,80	-0,074	28,78
7,85	-0,069	29,33
7,90	-0,060	29,99
7,95	-0,048	30,77
8,00	-0,033	31,65
8,05	-0,017	32,56
8,10	-0,004	33,41
8,15	+0,005	34,12
8,20	+0,010	34,69
8,25	+0,012	35,17
8,30	+0,014	35,67
8,35	+0,019	36,27
8,40	+0,029	37,05
8,45	+0,044	37,98
8,50	+0,061	38,98
8,55	+0,076	39,95
8,60	+0,087	40,79
8,65	+0,093	41,45
8,70	+0,094	41,96
8,75	+0,092	42,38
8,80	+0,091	42,79
8,85	+0,091	43,24
8,90	+0,091	43,72
8,95	+0,090	44,17
9,00	+0,087	44,52
9,05	+0,079	44,72
9,10	+0,068	44,78
9,15	+0,054	44,75
9,20	+0,040	44,72
9,25	+0,029	44,79
9,30	+0,022	45,01
9,35	+0,018	45,37
9,40	+0,017	45,81
9,45	+0,016	46,24
9,50	+0,012	46,59
9,55	+0,005	46,82
9,60	-0,005	46,93
9,65	-0,016	46,98
9,70	-0,027	47,04
9,75	-0,036	47,18
9,80	-0,042	47,43
9,85	-0,046	47,78
9,90	-0,047	48,23
9,95	-0,047	48,73
10,00	-0,046	49,27

Tabelle 7

Streuintensität von flüssigem Ga (23°C, unterkühlt)

s	I_{kn}	f^2	$I_{inc(rel)}$	$f^2 + I_{inc(rel)}$	i(s)
0,0	0	961	0,0	961,0	-1,000
0,1	0	960	0,4	960,4	-1,000
0,2	0	955	0,7	955,7	-1,000
0,3	0	950	1,5	951,5	-1,001
0,4	0	945	2,0	947,0	-1,002
0,5	0	935	2,5	937,5	-1,002
0,6	0	925	3,0	928,0	-1,003
0,7	0	914	3,5	917,5	-1,003
0,8	0	897	4,0	901,0	-1,002
0,9	4	885	4,5	889,5	-1,000
1,0	7	870	5,0	875,0	-0,997
1,1	11	856	5,5	861,5	-0,992
1,2	18	840	6,0	846,0	-0,986
1,3	21	825	6,3	831,3	-0,982
1,4	28	806	6,5	812,5	-0,973
1,5	72	791	7,0	798,0	-0,918
1,6	108	779	7,2	786,2	-0,870
1,7	155	761	7,3	768,3	-0,805
1,8	224	744	7,5	751,5	-0,710
1,9	321	730	7,8	737,8	-0,570
2,0	420	710	8,0	718,0	-0,420
2,1	514	695	8,3	703,3	-0,272
2,2	871	681	8,6	689,6	+0,266
2,3	1245	667	8,8	675,8	+0,853
2,4	1504	653	9,0	662,0	+1,289
2,5	1570	641	9,2	650,2	+1,435
2,6	1437	625	9,4	634,4	+1,284
2,7	1200	608	9,7	617,7	+0,958
2,8	967	595	10,0	605,0	+0,608
2,9	789	581	10,3	591,3	+0,340
3,0	672	565	10,5	575,5	+0,172
3,1	588	555	10,7	565,7	+0,040
3,2	498	541	10,9	551,9	-0,100
3,3	399	528	11,0	539,0	-0,265
3,4	308	515	11,2	526,2	-0,424
3,5	249	504	11,4	515,4	-0,528
3,6	231	492	11,6	503,6	-0,554
3,7	246	480	11,7	491,7	-0,512
3,8	274	470	11,9	481,9	-0,442
3,9	303	459	12,0	471,0	-0,366
4,0	329	448	12,1	460,1	-0,293
4,1	357	437	12,3	449,3	-0,210
4,2	393	427	12,5	439,5	-0,109
4,3	430	416	12,7	428,7	+0,003
4,4	462	405	12,8	417,8	+0,109
4,5	484	395	13,0	408,0	+0,192
4,6	492	384	13,2	397,2	+0,247
4,7	489	373	13,4	386,4	+0,275
4,8	483	364	13,6	377,6	+0,290
4,9	473	355	13,8	368,8	+0,294
5,0	454	345	14,0	359,0	+0,275

Tabelle 7 : Fortsetzung

s	I_{kn}	f^2	$I_{inc(rel)}$	$f^2 + I_{inc(rel)}$	i(s)
5,1	431	335	14,2	349,2	+0,244
5,2	405	327	14,4	341,4	+0,194
5,3	376	317	14,5	331,5	+0,140
5,4	351	309	14,5	323,5	+0,089
5,5	331	304	14,6	318,6	+0,041
5,6	306	295	14,7	309,7	-0,013
5,7	280	288	14,9	302,9	-0,080
5,8	254	280	14,9	294,9	-0,146
5,9	231	272	15,0	287,0	-0,206
6,0	218	266	15,2	281,2	-0,238
6,1	216	260	15,3	275,3	-0,228
6,2	220	252	15,4	267,4	-0,188
6,3	228	246	15,5	261,5	-0,136
6,4	233	240	15,5	255,5	-0,094
6,5	233	233	15,6	248,7	-0,067
6,6	230	225	15,7	240,7	-0,048
6,7	232	220	15,8	235,8	-0,017
6,8	235	214	15,9	229,9	+0,024
6,9	240	208	16,0	224,0	+0,077
7,0	242	202	16,0	218,0	+0,119
7,1	242	196	16,1	212,1	+0,153
7,2	238	191	16,3	207,0	+0,162
7,3	232	187	16,5	203,5	+0,152
7,4	226	184	16,6	200,6	+0,138
7,5	216	179	16,7	195,7	+0,113
7,6	206	175	16,8	191,8	+0,082
7,7	188	168	16,9	179,9	+0,049
7,8	182	163	17,0	180,0	+0,012
7,9	173	160	17,0	177,0	-0,025
8,0	164	156	17,1	173,1	-0,058
8,1	155	150	17,2	167,2	-0,081
8,2	150	147	17,2	164,2	-0,097
8,3	146	143	17,3	160,3	-0,100
8,4	143	140	17,4	157,4	-0,103
8,5	140	136	17,4	153,4	-0,099
8,6	139	134	17,5	151,5	-0,093
8,7	138	130	17,6	147,6	-0,074
8,8	137	128	17,6	143,6	-0,052
8,9	139	124	17,7	141,7	-0,022
9,0	137	120	17,8	137,8	-0,007
9,1	138	118	17,8	135,8	+0,019
9,2	138	115	17,9	132,9	+0,044
9,3	137	112	18,0	130,0	+0,064
9,4	137	110	18,2	128,2	+0,080
9,5	135	107	18,2	125,2	+0,092
9,6	133	105	18,3	123,3	+0,092
9,7	130	103	18,4	121,4	+0,083
9,8	124	100	18,5	118,5	+0,055
9,9	121	99	18,5	117,5	+0,035
10,0	118	98	18,6	116,6	+0,014

Tabelle 7 : Fortsetzung

s	I_{kn}	f^2	$I_{inc(rel)}$	$f^2+I_{inc(rel)}$	i(s)
10,1	113	95	18,6	113,6	-0,006
10,2	111	94	18,7	112,7	-0,018
10,3	109	93	18,7	111,7	-0,029
10,4	105	90	18,8	108,8	-0,042
10,5	103	89	18,8	107,8	-0,054
10,6	101	87	18,8	105,8	-0,055
10,7	97,4	84	18,8	102,8	-0,064
10,8	97,0	83	18,9	101,9	-0,059
10,9	96,0	81	18,9	99,9	-0,048
11,0	96,4	80	19,0	99,0	-0,033
11,1	96,8	79	19,0	98,0	-0,015
11,2	97,3	78	19,1	97,1	+0,002
11,3	96,2	76	19,1	95,1	+0,013
11,4	90,1	75	19,1	94,1	+0,026
11,5	95,6	74	19,2	93,2	+0,032
11,6	94,9	73	19,2	92,2	+0,037
11,7	93,9	72	19,2	91,2	+0,038
11,8	92,9	71	19,3	90,3	+0,037
11,9	91,7	70	19,3	89,3	+0,034
12,0	91,4	70	19,3	89,3	+0,030
12,1	90,1	69	19,4	88,4	+0,025
12,2	89,0	68	19,4	87,4	+0,023
12,3	87,2	67	19,4	86,4	+0,012
12,4	84,7	65	19,4	84,4	+0,005
12,5	84,3	65	19,5	84,5	-0,003
12,6	81,9	63	19,5	82,5	-0,010
12,7	80,4	62	19,5	81,5	-0,018
12,8	79,0	61	19,5	80,5	-0,025
12,9	78,2	60,5	19,5	80,0	-0,029
13,0	77,7	60	19,6	79,6	-0,032
13,1	76,8	59	19,6	78,6	-0,031
13,2	76,0	58	19,6	77,6	-0,028
13,3	75,3	57	19,6	76,6	-0,023
13,4	74,8	56	19,6	75,6	-0,014
13,5	74,7	55,5	19,6	75,1	-0,007
13,6	74,7	55	19,7	74,7	0,000
13,7	74,9	54,5	19,7	74,3	+0,005
13,8	74,2	54	19,7	73,7	+0,009
13,9	73,4	53	19,7	72,7	+0,013
14,0	72,6	52	19,7	71,7	+0,017
14,1	71,8	51	19,7	70,7	+0,022
14,2	71,5	50,5	19,8	70,3	+0,024
14,3	71,0	50	19,8	69,8	+0,024
14,4	69,3	48,5	19,8	68,3	+0,020
14,5	67,5	47	19,8	66,8	+0,015
14,6	66,2	46	19,8	65,8	+0,009
14,7	64,9	45	19,8	64,8	+0,002
14,8	64,9	45	19,8	64,9	0,000

Tabelle 8

Radiale Atomverteilung von flüssigem Ga (23°C, unterkühlt)

r	$\bar{\mu} r(\varrho - \varrho_0)$	$4\bar{\pi} r^2 \varrho$
0,10	+0,010	+0,01
0,15	+0,005	+0,02
0,20	-0,007	+0,02
0,25	-0,020	+0,02
0,30	-0,027	+0,03
0,35	-0,026	+0,05
0,40	-0,017	+0,08
0,45	-0,004	+0,13
0,50	+0,004	+0,17
0,55	+0,004	+0,21
0,60	-0,007	+0,22
0,65	-0,024	+0,22
0,70	-0,042	+0,21
0,75	-0,056	+0,21
0,80	-0,062	+0,22
0,85	-0,065	+0,26
0,90	-0,068	+0,29
0,95	-0,077	+0,30
1,00	-0,095	+0,28
1,05	-0,117	+0,24
1,10	-0,139	+0,19
1,15	-0,154	+0,17
1,20	-0,157	+0,20
1,25	-0,151	+0,28
1,30	-0,142	+0,38
1,35	-0,139	+0,45
1,40	-0,149	+0,46
1,45	-0,170	+0,40
1,50	-0,199	+0,30
1,55	-0,224	+0,20
1,60	-0,239	+0,16
1,65	-0,242	+0,21
1,70	-0,238	+0,29
1,75	-0,239	+0,35
1,80	-0,256	+0,30
1,85	-0,293	+0,09
1,90	-0,347	-0,25
1,95	-0,404	-0,64
2,00	-0,449	-0,95
2,05	-0,472	-1,09
2,10	-0,472	-1,05
2,15	-0,460	-0,90
2,20	-0,454	-0,80
2,25	-0,469	-0,88
2,30	-0,508	-1,18
2,35	-0,556	-1,58
2,40	-0,582	-1,77
2,45	-0,547	-1,39
2,50	-0,423	-0,10

Tabelle 8 : Fortsetzung

r	$\bar{\pi} r(\rho - \rho_0)$	$4 \bar{\pi} r^2 \rho$
2,55	−0,202	+2,24
2,60	+0,098	5,49
2,65	+0,429	9,19
2,70	+0,733	12,74
2,75	+0,953	15,48
2,80	+1,052	16,97
2,85	+1,025	17,06
2,90	+0,895	15,94
2,95	+0,707	14,09
3,00	+0,510	12,07
3,05	+0,345	10,36
3,10	+0,235	9,27
3,15	+0,179	8,82
3,20	+0,162	8,85
3,25	+0,163	9,11
3,30	+0,162	9,35
3,35	+0,150	9,43
3,40	+0,125	9,35
3,45	+0,094	9,16
3,50	+0,060	8,94
3,55	+0,029	8,74
3,60	−0,003	8,54
3,65	−0,036	8,28
3,70	−0,075	7,95
3,75	−0,117	7,54
3,80	−0,159	7,13
3,85	−0,194	6,82
3,90	−0,215	6,71
3,95	−0,222	6,82
4,00	−0,217	7,11
4,05	−0,208	7,47
4,10	−0,203	7,80
4,15	−0,203	8,02
4,20	−0,210	8,14
4,25	−0,218	8,24
4,30	−0,220	8,44
4,35	−0,211	8,84
4,40	−0,189	9,47
4,45	−0,159	10,27
4,50	−0,125	11,14
4,55	−0,097	11,93
4,60	−0,077	12,58
4,65	−0,067	13,06
4,70	−0,063	13,43
4,75	−0,060	13,77
4,80	−0,055	14,19
4,85	−0,043	14,73
4,90	−0,025	15,39
4,95	−0,004	16,13
5,00	+0,017	16,88

Tabelle 8 : Fortsetzung

r	$\pi r(\rho - \rho_0)$	$4\pi r^2 \rho$
5,05	+0,037	17,61
5,10	+0,054	18,30
5,15	+0,069	18,97
5,20	+0,084	19,63
5,25	+0,099	20,30
5,30	+0,112	20,94
5,35	+0,122	21,54
5,40	+0,128	22,04
5,45	+0,128	22,44
5,50	+0,124	22,73
5,55	+0,116	22,95
5,60	+0,107	23,14
5,65	+0,098	23,33
5,70	+0,090	23,54
5,75	+0,083	23,77
5,80	+0,076	24,02
5,85	+0,071	24,29
5,90	+0,068	24,62
5,95	+0,068	25,04
6,00	+0,073	25,55
6,05	+0,080	26,14
6,10	+0,086	26,71
6,15	+0,087	27,16
6,20	+0,080	27,40
6,25	+0,061	27,37
6,30	+0,033	27,08
6,35	-0,001	26,64
6,40	-0,035	26,20
6,45	-0,063	25,90
6,50	-0,081	25,83
6,55	-0,090	26,01
6,60	-0,092	26,37
6,65	-0,091	26,82
6,70	-0,091	27,25
6,75	-0,093	27,62
6,80	-0,097	27,95
6,85	-0,100	28,29
6,90	-0,100	28,74
6,95	-0,094	29,34
7,00	-0,083	30,09
7,05	-0,069	30,93
7,10	-0,055	31,78
7,15	-0,043	32,57
7,20	-0,036	33,25
7,25	-0,032	33,82
7,30	-0,032	34,32
7,35	-0,032	34,78
7,40	-0,033	35,23
7,45	-0,035	35,66
7,50	-0,038	36,05

Tabelle 8 : Fortsetzung

r	$\bar{\rho} r(\rho - \rho_0)$	$4 \bar{\rho} r^2 \rho$
7,55	-0,042	36,42
7,60	-0,046	36,80
7,65	-0,047	37,25
7,70	-0,043	37,89
7,75	-0,030	38,78
7,80	-0,009	39,96
7,85	+0,019	41,36
7,90	+0,051	42,87
7,95	+0,080	44,33
8,00	+0,102	45,59
8,05	+0,116	46,58
8,10	+0,120	47,28
8,15	+0,117	47,75
8,20	+0,111	48,10
8,25	+0,103	48,40
8,30	+0,095	48,70
8,35	+0,086	48,99
8,40	+0,077	49,24
8,45	+0,065	49,42
8,50	+0,051	49,51
8,55	+0,036	49,56
8,60	+0,021	49,62
8,65	+0,008	49,77
8,70	0,000	50,05
8,75	-0,004	50,49
8,80	-0,005	51,05
8,85	-0,004	51,67
8,90	-0,002	52,31
8,95	-0,001	52,93
9,00	-0,001	53,52
9,05	-0,002	54,08
9,10	-0,004	54,62
9,15	-0,007	55,12
9,20	-0,012	55,54
9,25	-0,020	55,84
9,30	-0,032	56,00
9,35	-0,048	56,03
9,40	-0,065	55,99
9,45	-0,081	55,98
9,50	-0,094	56,11
9,55	-0,101	56,47
9,60	-0,100	57,11
9,65	-0,092	58,03
9,70	-0,078	59,18
9,75	-0,061	60,48
9,80	-0,042	61,86
9,85	-0,023	63,24
9,90	-0,006	64,58
9,95	+0,010	65,85
10,00	+0,022	67,02

Tabelle 9

Abbrucheffekt : Hg

Integrationsgrenze s_o	9,3	11,7	14,0	14,9	$Å^{-1}$
Nebenmaxima bei r	3,80	3,80	3,85	3,80	Å
	4,60	4,55	4,45	4,45	Å
		6,80	6,70	6,80	Å
		7,40	7,40	7,35	Å

Tabelle 10

Abbrucheffekt : Ga

Int.-grenze s_o	7,8	9,0	10,0	11,2	12,4	13,6	14,8	$Å^{-1}$
Nebenmax. bei r	3,50	3,50	3,40	3,40	3,40	3,35	3,35	Å
			4,20	4,05	3,90	4,20	4,10	Å
	4,70	4,60	4,75	4,70	4,70	4,80	4,70	Å
	6,10	6,10	6,05	6,05	6,10	6,10	6,10	Å
	7,20	7,25	7,25	7,35	7,40	7,35	7,30	Å
	8,95	9,00	9,05	9,05	9,05	9,05	9,05	Å

Tabelle 11

Lage und Höhe des 1. Maximums der AVK von flüssigem Sn und Cd bei variabler Temperatur

(berechnet aus Intensitätskurven von C.N.J. Wagner)

Sn :	t [°C]	250	335	500	800	1100
	r_1 [Å]	3,20	3,20	3,22	3,18	3,18
$4\pi r^2 \varrho$ bei r_1		13,49	11,14	10,89	9,97	8,84

Cd :	t [°C]	350	450	550	650
	r_1 [Å]	3,03	3,03	3,02	3,03
$4\pi r^2 \varrho$ bei r_1		13,77	13,47	11,95	11,14

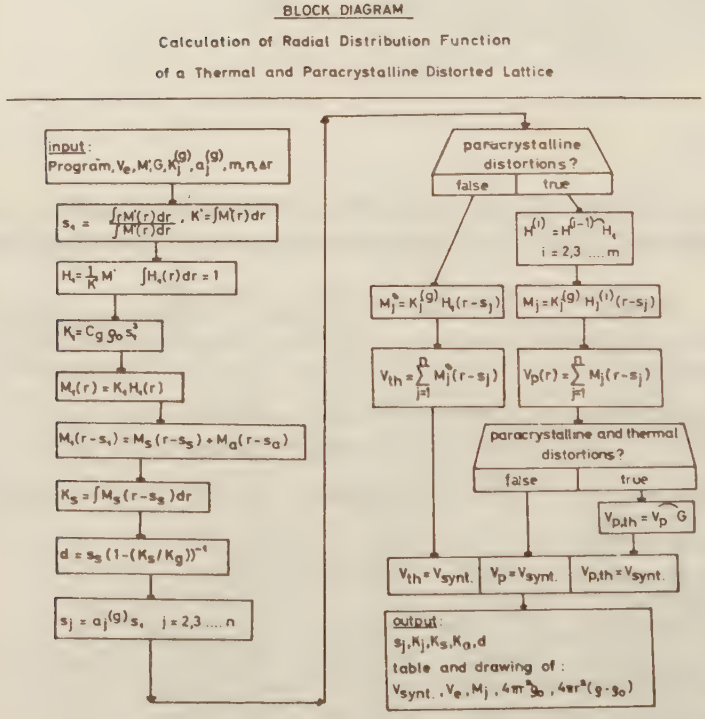
Tabelle 12

Vergleich der Lage des abgespaltenen Nebenmaximums (NM) des 1. Peaks von Flüssigkeitsstreukurven mit Festkörperreflexen

Element	Gitter	Reflex	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ fest	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ flüss. NM	
Hg	rhomboedrisch	111, 110	0,223	0,216	(eigene Messung)
Ga	rhombisch-pseudotetragonal	200	0,221	0,226	(")
		113	0,251	0,250	(")
Zn	hexagonal-dichtest (c/a=1,86)	0002	0,203	0,203	(C.N.J. Wagner)
Cd	hexagonal-dichtest (c/a=1,89)	0002	0,178	0,181	(")
Sn	tetragonal-raumzentriert	220	0,243	0,240	(Hendus)
Bi	rhomboedrisch (As-Typ)	110	0,220	0,220	(")
Ge	Diamant	002	0,251	0,254	(")

12.2. Flußdiagramm der Anpassung

(nach K. Lemm)



12.3. Literatur

1) B.J. Alder and T.E. Wainwright,
J. chem. Phys. 31 Bd. 1 459 (1959)
Studies in Molecular Dynamics, I. General Method

2) A.O.E. Animalu and V. Heine, Phil. Mag. 12 1249 (1965)
The Screened Model Potential for 25 Elements

2a) P. Ascarelli, Phys. Rev. 143 36 (1966)
Atomic Radial Distributions and Ion - Ion Potential in Liquid Gallium

3) J.A. Barker, Int. Encycl. Phys. Chem. and Chem. Phys., Pergamon Press 10. 1. 63,
Lattice theories of the liquid state

4) J.D. Bernal and R.H. Fowler, J. Chem. Phys. 1 515 (1933)
A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions

5) J.D. Bernal, Nature 185 68 (1960)
Geometry of the structure of monoatomic liquids

6) J.D. Bernal, Proc. Roy. Soc. A (London) 280 299 (1964)
The structure of liquids

7) N. Bernhardt, Dissertation TH Stuttgart (1967)
Über die Atomverteilung in geschmolzenen Zinn-Antimon-Legierungen

8) L. Bewilogua, Phys. Z. 32 740 (1931)
Über die inkohärente Streuung der Röntgenstrahlen

9) M. Blochin, Physik der Röntgenstrahlen,
VEB Verlag Technik (1957) S. 249

10) R.N. Boyd and H.R.R. Wakeham, J. chem. Phys.7 958 (1939)
The effect of temperature on the structure of Mercury

11) G. Breit, Phys. Rev. 27 362 (1926)
A Correspondence Principle in the Compton Effect

12) S.J. Cocking, Adv. Phys. 16 189 (1967)
High Frequency Waves in Liquid Metals

13) S.J. Cocking and P.A. Egelstaff
Proc. Phys. Soc. C, Ser. 2, 1 507 (1968)
Co-operative modes of motion in liquid lead

14) G. Coglioti, M. Corchia, G. Rizzi
Nuovo Cimento (10) B 49 (2) 222 (1967)
Neutron diffraction analysis of liquid zinc I

15) D.A. Cornell, Phys. Rev. 153 208 (1967)
Structure Study of Liquid Gallium and Mercury by
Nuclear Magnetic Resonance

16) D.T. Cromer and J.T. Waber, Acta Cryst. 18 104 (1965)
Scattering Factors Computed from Relativistic
Dirac - Slater Wave Functions

17) U. Dahlborg, K.E. Larsson, Ark. f. Fys. 33, 16 271(1967)
Studium der kollektiven Bewegung von Atomen in flüssigem
Aluminium mit Streuung von kalten Neutronen

18) B.A. Dasannacharya, Q.O. Navarro, H. Ibarra,
S. Chatraphorn and G.B. Lee
Phys. Rev. 173 (1) 241 (1968)
Neutron Diffraction by Liquid Zinc

19) P. Debye und H. Menke, Ergebnisse techn. Rö.kunde II
1 (1931)
Untersuchung der molekularen Ordnung in Flüssigkeiten
mit Röntgenstrahlen

20) P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 111 A 405 (1926)
Relativity Quantum Mechanics with an Application
to Compton Scattering

21) B. Dorner, Th. Plesser and H. Stiller
Physica 31 1537 (1965)
High frequency waves in liquid lead

22) B. Dorner, Th. Plesser and H. Stiller
Discussions of The Faraday Society No. 43 160 (1967)
Brillouin Scattering of Neutrons from Liquids

23) P.A. Egelstaff, Rep. Prog. Phys. 29 333 (1966)
Microscopic transport phenomena in Liquids

24) P.A. Egelstaff, An Introduction to the Liquid State,
Academic Press, New York 1967

25) A. Eucken, Z. f. Elektrochemie 52 255 (1948)
Assoziation in Flüssigkeiten

26) H. Eyring and J. Hirschfelder, J. Phys. Chem. 41 249 (1937)
The theory of the liquid state

27) R.R. Fessler, Roy Kaplow and B.L. Averbach
Phys. Rev., Vol. 150, No. 1 34 (1966)
Pair Correlations in Liquid and Solid Aluminum

28) K. Furukawa, Rept. Prog. Phys. 25 395 (1962)
The Radial Distribution Curves of Liquids by
Diffraction Methods

29) W. van der Grinten, Phys. Z. 34 609 (1933)
Temperatureinfluß und Verwendung von monochromatischer Strahlung bei der Streuung von Röntgenstrahlen
an Tetrachlorkohlenstoffgas

30) H.U. Gruber, Dissertation Universität Stuttgart (1968)
Nahordnung des geschmolzenen Antimons

31) A. Guinier and G. Fournet
Small angle scattering of X-rays, New York,
John Wiley & Sons, Inc. 1955

32) N.C. Halder and C.N.J. Wagner
Z. f. Naturf. 22a 10 1489 (1967)
Interference Functions, Pair distribution Functions and Electron Transport Properties of liquid Mercury-Indium Alloys

33) N.C. Halder, D.M. North and C.N.J. Wagner
Phys. Rev. 177 1 47 (1969)
Temperature Dependence of the Total Interference Functions of liquid Cu - Sn Alloys

34) H.P. Hanson, F. Herman, J.D. Lea and S. Skillman
Acta Cryst. 17 II 1040 (1964)
HFS Atomic Scattering Factors

35) V. Heine and D. Weaire, Phys. Rev. 102 603 (1966)
Structure of Di- and Trivalent Metals

36) W. Heisenberg, Phys. Z. 32 737 (1931)
Über die inkohärente Streuung von Röntgenstrahlen

37) H. Hendus, Z. f. Naturforschung 2a 505 (1947)
Die Atomverteilung in den flüssigen Elementen Pb, Tl, In, Sn, Au, Ga, Bi, Ge und in flüssigen Legierungen des Systems Au - Sn

38) H. Hermsdorf, Dissertation TH Stuttgart (1967)
Über die Atomverteilung im geschmolzenen Zinn

39) T.L. Hill, Statistical Mechanics, New York,
Mc Graw - Hill, 1956

40) G. Honjo, S. Kodesa and N. Kitamura
J. Phys. Soc. Japan 19 351 (1964)
Diffuse streak diffraction patterns from single crystals

41) R. Hosemann and S.N. Bagchi
Direct analysis of diffraction by matter,
North Holland, Publ. Comp., Amsterdam, 1962

42) Siehe 41) p. 229 und p. 328

43) R. Hosemann, Z. Phys. 128 465 (1950)
Der ideale Parakristall und die von ihm gestreute kohärente Röntgenstrahlung

44) R. Hosemann und G. Schoknecht
Z. f. Naturf. 12 a 932 (1957)
Röntgen-Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen
I. Auswertungsverfahren und Informationsanalyse

45) R. Hosemann und K. Lemm
Physics of non-crystalline solids
Proceedings of the International Conference Delft, July 1964
Parakristallinität und dreidimensionale Analyse der radialen Dichteverteilung in geschmolzenen Metallen

46) R. Hosemann, K. Lemm und H. Krebs
Z. f. Phys. Chem. Neue Folge 41 121 (1964)
Der Abbrucheffekt und sein Einfluß auf die Atomverteilungskurven von amorphen Stoffen und Flüssigkeiten

47) R. Hosemann, K. Lemm and W. Wilke
Molecular Crystals 1967, Vol. 1, 333
The Paracrystal as a Model for Liquid Crystals

48) L. Van Hove, Phys. Rev. 95 249 (1954)
Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems on Interaction Particles

49) L. Van Hove, Physica 24 404 (1958)
A remark on the time-dependent pair distribution

50) Roy Kaplow, S.L. Strong and B.L. Averbach
Phys. Rev. 138a 1336 (1965)
Radial Density Functions for liquid Mercury and Lead

51) W.H. Keesom, Physica 2 118 (1922)
De diffractie van Röntgenstralen in vloeistoffen

52) Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik,
Oldenbourg, München, Wien, 1969, 2. Aufl.

53) O. Kratky, Phys. Z. 34 482 (1933)
Die Struktur des flüssigen Quecksilbers

54) H. Krebs et al.
Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen
Nr. 1595
Über die Bestimmung der Atomverteilung in amorphen
Substanzen und Schmelzen

55) H. Krebs und H.U. Gruber
Z. f. Naturf. 22a Heft 1 96 (1967)
Die Atomverteilung im glasigen roten Phosphor

56) H. Krebs, H. Hermsdorf, H. Thurn, H. Welte und
L. Winkler, Z. f. Naturf. 23a 4 491 (1968)
Die Atomverteilungskurve des geschmolzenen Zinn
im Temperaturbereich von 226 bis 1140°C

57) R.F. Kruh, G.T. Clayton, Ch. Head and G. Sandlin
Phys. Rev. 129 1479 (1963)
Structure of Liquid Mercury

58) K. Lemm, Dissertation FU Berlin (1966)
Einatomige Flüssigkeiten als polyparakristalline
Strukturen

58a) R. Leonhardt, H. Richter und W. Rossteutscher
Z. f. Phys. 165 121 (1961)
Elektronenbeugungsuntersuchungen zur Struktur
dünner nichtkristalliner Schichten

59) J.E. Lennard - Jones and A.F. Devonshire
Proc. Roy. Soc. A 163 53 (1937)
Proc. Roy. Soc. A 165 1 (1938)
Critical phenomena in gases I, II

60) J.E. Lennard - Jones and A.F. Devonshire
Proc. Roy. Soc. London 169 317 (1938)
Critical and co-operative phenomena
III. A theory of melting and the structure of liquids

Proc. Roy. Soc. London 170 464 (1939)
Critical and co-operative phenomena
IV. A theory of disorder in solids and liquids and the process of melting

61) H. Mark, Z. Phys. 54 505 (1929)
Zur Theorie der Flüssigkeitsinterferenzen

62) H. Menke, Phys. Z. 33 593 (1932)
Röntgeninterferenzen an Flüssigkeiten

63) D.M. North and C.N.J. Wagner
United States Atomic Energy Comission
Technical Report Yale - 2560 - 21 Nov. 1968
An X-Ray Transmission Diffractometer and a High Temperature Camera for the Study of Liquids

64) D.M. North and C.N.J. Wagner
Phys. Lett. 30 A 8 440 (1969)
Temperature Dependence of the Interference Function of Liquid Cadmium

65) A. Paskin, R.J. Harrison and P. Ascarelli
Adv. Phys. 16 263 (1967)
Application of a Structure Factor - Potential Relationship to the Electrical Resistivity of the Liquid Alkali Metals

66) H. Peemöller, Diplomarbeit FU Berlin 1967
Streuung von Röntgenstrahlen an flüssigem Hg

67) B. Predel und I. Arpshofen
Z. f. Naturf. 23a 2052 (1968)
Viskosimetrische Untersuchungen zum Schmelzprozeß von Metallen am Beispiel des Galliums und der intermetallischen Verbindung Hg_5Tl_2

68) J.A. Prins, Z. Phys. 56 617 (1929)
Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Lösungen

69) Proceedings of the International Conference of the Properties of liquid Metals, Brookhaven 1966
Adv. Phys. 16 147 - 744 (1967)

70) H. Richter und G. Breitling
Fortschr.d.Phys. 14 71 (1966)
Struktur einatomiger Metallschmelzen nach Beugungsversuchen mit Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen

71) H. Richter und G. Breitling
Z. f. Naturf. 20a 1061 (1965)
Struktur einatomiger Metallschmelzen

72) H. Richter und G. Breitling
Z. f. Naturf. 23a 2063 (1968)
Struktur von geschmolzenem Natrium und Cäsium

73) V.G. Rivlin, R.M. Waghorne and G.I. Williams
Phil. Mag. 13 1169 (1966)
The structure of liquid mercury

73a) S.E. Rodriguez and C.J. Pings
J. Chem. Phys. 42 2435 (1965)
X-Ray Diffraction Studies of Stable and Supercooled Liquid Gallium

74) G. Roth, Z. f. Naturf. 18a 520 (1963)
Elektronenbeugungsuntersuchung an Flüssigkeiten III. Wasser

75) H. Ruppersberg Metallphysik Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 54 – 92 Struktur von Metallschmelzen

76) H. Ruppersberg und H.J. Seemann
Z. f. Naturf. 21a Heft 6 820 (1966)
Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen an flüssigem Eisen

77) K. Sagel Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
Springer Verlag (1958) S. 166

78) F. Sauerwald und W. Teske
Z. anorg. u. allg. Chem. 210 247 (1933)
Über die röntgenographische Untersuchung schmelzflüssiger Metalle und Legierungen

79) E. Scheil, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 969
Über den Zustand von Metallschmelzen

80) G.D. Scott, Nature 194 956 (1962)
Radial Distribution of the Random Close Packing of Equal Spheres

81) K.S. Singwi, Phys. Rev. 136 4A 969 (1964)
Coherent Scattering of Slow Neutrons by a Liquid

82) M. Siol, Z. f. Phys. 164 93 (1961)
Zur Theorie des schmelzflüssigen Zustandes

83) S. Steeb, Fortschr. d. chem. Forsch. Bd. 10, Heft 4, 473 (1968)
Geschmolzene Metalle und Legierungen, Struktur und Eigenschaften

84) L.H. Thomas and K. Umeda
J. chem. Phys. 26 293 (1957)
Atomic Scattering Factors Calculated from the TFD Atomic Model

85) C.N.J. Wagner, H. Ocken and M.L. Joshi
Z. f. Naturf. 20a 3 325 (1965)
Interference and Radial Distribution Functions
of Liquid Copper, Silver, Tin and Mercury

86) I. Waller, Ann. Phys. 79 261 (1926)
Zur Theorie der Röntgenreflexion

87) Y. Waseda, T. Iida, K. Suzuki and S. Takeuchi
Phys. Lett. 29a No. 5 227 (1969)
On the structure of liquid mercury

88) B.E. Warren and N.S. Gingrich
Phys. Rev. 46 368 (1934)
Fourier-Integral analysis of X-ray powder patterns

89) D. Weaire, J. Phys. C Ser. 2 Vol 1 210 (1968)
The structures of the divalent simple metals

90) G. Wentzel, Z. f. Phys. 43 1 und 779 (1927)
Zur Theorie des Comptoneffekts
Zur Theorie des Comptoneffekts II

91) G.D. Wignall and P.A. Egelstaff
Proc. Phys. Soc. C Ser. 2 1 519 (1968)
The temperature dependence of co-operative modes
of motion in liquid lead

92) L. Winkler, Diplomarbeit Rheinische Friedrich
Wilhelm Universität zu Bonn (1960)
Versuch zur Verbesserung des Bragg-Brentano-Verfahrens
zur Messung der an Flüssigkeiten gestreuten Röntgen-
interferenzen

93) L. Winkler, Dissertation Rheinische Friedrich
Wilhelm Universität Bonn (1961)
Bestimmung der Atomverteilung in geschmolzenem
Ge, Sn, Bi und KCl bei verschiedenen Temperaturen

94) W.W. Wood and F.R. Parker
J. Chem. Phys. 27 720 (1957)
Monte Carlo Equation of State of Molecules
Interaction with the Lennard-Jones Potential

95) F. Zernike und J.A. Prins
Z. Phys. 41 184 (1927)
Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten
als Effekt der Molekülordnung

96) J.M. Ziman, Phil. Mag. 6 1013 (1961)
A Theory of the Electrical Properties of
Liquid Metals. I: The Monovalent Metals

97) J.M. Ziman, Adv. Phys. 16 551 (1967)
The Electron Transport Properties of Pure Liquid
Metals

Diese Arbeit wurde in der Abteilung Prof. Hosemann des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem angefertigt.
Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Hosemann für mannigfaltige Unterstützung.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. W. Stein für die Betreuung der Arbeit im Rahmen der Math.-Nat.-Fakultät der FU Berlin.

Prof. Dr. C.N.J. Wagner, Yale University, Connecticut, USA bin ich für viele Diskussionen und wertvolle Anregungen sowie die Überlassung von Streuintensitätskurven einatomiger Flüssigkeiten verbunden.

Ich danke weiterhin unserem Oberassistenten Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Wilke für viele Ratschläge, Herrn Dr. K. Lemm, z.Z. Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin, für die Überlassung verschiedener Rechenprogramme und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Frau H. Wokröck danke ich für die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen.

Lebenslauf

Am 28. Oktober 1940 wurde ich in Berlin als Sohn des 1968 verstorbenen Bankkaufmanns Wilhelm Peemöller und seiner Ehefrau Elli, geb. Pätzel, geboren.
Von September 1946 bis Juli 1954 besuchte ich die 29.Grundschule des Bezirks Prenzlauer Berg, dann bis 1956 die Oberschule IV und schließlich die Schinkel-Oberschule dieses Bezirks. Hier erhielt ich am 6. Juni 1958 das Reifezeugnis.

Nachdem mein Antrag zum Studium der Physik von der Berliner Humboldt-Universität abgelehnt wurde, absolvierte ich am Diesterweg-Gymnasium in Berlin-Wedding ein 13. Schuljahr und erhielt am 15. Juni 1959 die Anerkennung meines Reifezeugnisses.
Von August bis Oktober 1959 und im März und April 1960 war ich bei der Siemens & Halske AG, Berlin, als Hochschulpraktikant tätig. Im WS 59/60 begann ich, an der TU Berlin Physik zu studieren und verlegte im Januar 1961 meinen Wohnsitz nach West-Berlin. Seit dem SS 64 setzte ich mein Studium an der FU Berlin fort und begann im November des gleichen Jahres im Fritz-Haber-Institut der MPG unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Hosemann mit der Diplomarbeit "Streuung von Röntgenstrahlen an flüssigem Hg". Die Diplomprüfung in Physik bestand ich am 8. Juni 1967. Seitdem arbeitete ich weiterhin unter der Anleitung von Prof. Dr. R. Hosemann an der vorliegenden Dissertation auf dem Gebiet der Röntgenstrukturanalyse von Flüssigkeiten.
Meine Frau Ute habe ich am 1. März 1968 geheiratet, unsere Tochter Anja Christina wurde am 22. April 1969 geboren.
Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren H.Boersch, H.Gobrecht, W.Haack, G.Hellwig, R.Honerjäger, R.Hosemann, K.Jaeckel, G.Jander, K.-H.Lindenberger, O.Mohr, K.Molière, F.Nerdel, M.Päsler, F.Penzlin, B.Reuter, H.Slevogt, W.Stein, I.N.Stranski, W.Theis, W.Westphal, H.Witt.

Druck : W. Hilke K. G. 1 Berlin 30 Motzstr 64